

# Estudio ab-initio de las propiedades estructurales, electrónicas y magnéticas del BAs dopado con cobalto

Jean-Paul Valle Román, S.C.



Estudio *ab-initio* de las propiedades estructurales, electrónicas y  
magnéticas del BAs dopado con Cobalto

JEAN-PAUL VALLE ROMÁN, S.C.

Director

MSc. ÁLVARO GONZÁLEZ GARCÍA

UNIVERSIDAD DEL NORTE

DEPARTAMENTO DE FÍSICA Y GEOCIENCIAS

MAESTRÍA EN FÍSICA APLICADA

Puerto Colombia, Atlántico

Febrero de 2018

## PÁGINA DE ACEPTACIÓN

El presente trabajo cumple con los requisitos exigidos por la  
Universidad del Norte para otorgar el título de Magister en Física.

Director de Tesis

---

MSc. Álvaro González García  
Departamento de Física, Universidad de Norte

## JURADOS DE TESIS

---

Dr. William López Pérez

---

Dr. José Sierra Ortega

*A mis padres,  
mi hermana y  
mis sobrinos.*

## AGRADECIMIENTOS

Gracias al Corazón de Jesús.

Su Corazón es tan grande y bueno que cabemos todos.

Gracias a mi Familia.

Los amo profundamente.

Gracias a los Hermanos del Sagrado Corazón.

Junto a ellos camino día a día viviendo el regalo de mi vocación.

Gracias a todos y cada uno de mis profesores.

Solo admiración, cariño y respeto.

Gracias a mis compañeros de la maestría.

Más que compañeros son ahora mis amigos de la maestría.

## TABLA DE CONTENIDO

INTRODUCCIÓN.....	8
1. LA TEORÍA DE FONDO QUE DA FORMA: DFT.....	11
1.1. Llewellyn Thomas, Enrico Fermi y otros que prepararon el camino.....	12
1.2. Max Born y Julius Robert Oppenheimer, los que se aproximaron.....	14
1.3. Pierre Hohenberg y Walter Kohn son el dúo que sentó las bases.....	16
1.4. Otra vez Walter Kohn pero ahora haciendo ecuaciones con Lu Jeu Sham.....	17
1.5. Y para saber más, no olvidemos las aproximaciones LDA y GGA.....	19
1.6. Herramientas al mejor estilo DFT: Los pseudo-potenciales.....	20
1.6.1. Los potenciales PAW.....	21
1.7. No perdamos de vista los mecanismos de intercambio.....	22
1.7.1. Mecanismo de intercambio directo.....	23
1.7.2. Mecanismo de intercambio indirecto.....	24
1.7.2.1. Mecanismo de superintercambio.....	24
1.7.2.2. Mecanismo de doble intercambio.....	25
1.7.2.3. Mecanismo de intercambio de hibridación p-d.....	26
2. CUANDO EL BAS NO ESTÁ DOPADO.....	28
2.1. Generalidades.....	28
2.2. Estructura cristalina.....	28
2.3. Propiedades estructurales.....	30
2.4. Propiedades electrónicas.....	33

3. UNOS CUANTOS DETALLES PREVIOS.....	35
3.1. Condiciones de cálculo.....	35
3.2. Modelo de supercelda.....	36
3.2.1. $2a_x1a_x1a$ .....	36
3.2.2. $2a_x2a_x1a$ .....	37
3.2.3. $2a_x2a_x2a$ .....	38
3.2.4. $2a_x2a_x4a$ .....	40
3.3. Dopajes.....	43
4. PREDICIENDO EL $Co_xB_{1-x}As$ .....	48
4.1. El compuesto ternario $Co_xB_{1-x}As$ para $x = 0,25$ .....	48
4.2. El compuesto ternario $Co_xB_{1-x}As$ para $x = 0,125$ .....	50
4.3. El compuesto ternario $Co_xB_{1-x}As$ para $x = 0,0625$ .....	53
4.4. El compuesto ternario $Co_xB_{1-x}As$ para $x = 0,03125$ .....	55
5. A MANERA DE CONCLUSIÓN: LA REVOLUCIÓN.....	60
BIBLIOGRAFÍA.....	62



## INTRODUCCIÓN

No somos ajenos a lo que nos rodea. Nuestra sensibilidad se ve agitada por el mundo material que nos envuelve. Llega a ser paradójico que inclusive aquello que no sabemos definir materialmente como la ternura, las ideas, el amor o el aburrimiento estén mediados por la sustancia sensible que compone la realidad. Por ejemplo, la inmaterial ternura se ve activada por las caricias sensibles de una madre a su hijo. El etéreo amor se multiplica al contacto piel con piel de un beso robado. Y si esto es así con los parajes más profundos del ser humano, también lo es con lo que de día a día se sirve la humanidad.

¿Cómo estás leyendo esta tesis? ¿Tienes acaso un libro en tus manos? ¿O a lo mejor estás frente a un computador? ¿Sentado en una silla? ¿En tu casa, en el trabajo, en un restaurante? ¿Cuál es tu lugar en el mundo y cuáles son los materiales que te rodean? La realidad nos invade y, extrañamente, no nos terminamos de dar cuenta con cuantos materiales está allí. Lo que existe está para nosotros como un cúmulo de conocimiento todavía por descubrir y entender. El fuego, el bosón de Higgs, la rueda, el Internet, la electricidad, las ondas gravitacionales son solo algunos de los descubrimientos materiales que marcaron para siempre nuestra realidad y que la hacen un cada vez nuevo misterio apasionante por ahondar.

Conocemos que los materiales están constituidos por sustancias más o menos puras. Que estos mismos materiales nos propulsaron al desarrollo industrial y tecnológico actual. El camino no ha sido fácil, el ser humano primario fue evolucionando desde el aprovechamiento directo de ciertos productos naturales a su disposición, pasando por derivados naturales y/o materiales sintéticos de previo diseño. Hoy la ingeniería de materiales se preocupa de armonizar la relación propiedades-estructura de uno o varios materiales y lo hace diseñando o proyectando la estructura de un material para conseguir un conjunto predeterminado de propiedades definidas gracias a un vasto campo multidisciplinar que reúne aspectos científicos y tecnológicos [1].

Si bien es cierto que el mundo posible que viene necesita forzosamente desarrollar tecnologías sostenibles de producción y consumo de energía, de transporte y comunicaciones. Necesita, además extender los beneficios de este desarrollo al conjunto de la población mundial. Estas tecnologías requieren, entre otras cosas, nuevos materiales hoy inexistentes, con nuevas propiedades específicas cada vez más

sofisticadas. A pesar del camino recorrido, todo hace suponer que estamos sólo en el comienzo de una verdadera revolución, la de los Nuevos Materiales [2].

En esta aparente revolución, son los semiconductores quienes están en el frente de batalla. En recientes investigaciones, se ha afirmado que los semiconductores de banda ancha III-V tales como nuestro material de estudio el BAs o los BP, BSb y BN proporcionan una buena base para muchas aplicaciones tecnológicas en dispositivos electrónicos, optoelectrónicos y espintrónicos. Esto se debe a que son muy buenos candidatos para aplicaciones en altas temperaturas y en dispositivos que consideran rangos de ondas en el espectro visible [3-7].

Ahora, propiamente, el Arseniuro de Boro, en los últimos años, ha atraído cada vez más el interés de los investigadores, tanto teóricos como experimentales. Muchos estudios teóricos se han llevado a cabo para comprender y predecir las propiedades elásticas, electrónicas y ópticas del BAs. Pero debido a que es extremadamente difícil de sintetizar, los estudios experimentales de las propiedades de los BAs son muy raros; un valor experimental de un pequeño gap indirecto de 0,67 eV y un gap directo de 1,46 eV se informó hace más de 40 años y no se ha confirmado recientemente [8].

En general, los materiales debido a los compuestos III-V han sido objeto de varias investigaciones teóricas, lo mismo que también existen algunos estudios de compuestos ternarios [9-12]. El objetivo de este estudio es mejorar esta situación mediante una investigación de las propiedades estructurales, electrónicas y magnéticas de los compuestos  $\text{Co}_x\text{B}_{1-x}\text{As}$  a los niveles de dilución  $x = 3.125\%$ ,  $6.25\%$ ,  $12.5\%$  y  $25\%$ . Será de esperar que el cobalto, como un metal de transición 3d sustitucional, genere una banda adicional de energía en la brecha de energía prohibida del semiconductor precursor [13].

El sentido de la presente investigación apunta a que sus resultados son de interés para potenciales aplicaciones de los compuestos de BAs dopados, en el diseño y desarrollo de nuevos dispositivos para diversos usos tecnológicos. Y esto no es raro, ya que la historia de los semiconductores dopados y su efecto en ciertos dispositivos es bien conocida, por ejemplo, la eficiencia lograda en los años 30 de los rectificadores de selenio gracias al dopaje de capas de selenio con un halógeno [14]. Por otro lado, estudios recientes afirman la existencia de propiedades elásticas, vibratorias, estructurales y electrónicas de los BAs que predicen su uso futuro en dispositivos optoelectrónicos [15].

Ahora, como solución a los altos costos que genera el crecimiento y caracterización de nuevos materiales ternarios, casi siempre se realiza un estudio teórico previo para

predecir las propiedades físicas y químicas de los compuestos en consideración. Los métodos de primeros principios, como la teoría del funcional densidad (DFT), se han usado extensivamente para caracterizar el estado base de nuevos compuestos ternarios. Es así que la presente investigación detallada del dopaje del BAs con el Co como átomo metálico de transición 3d en diferentes niveles de dilución (3.125%, 6.25%, 12.5%, 25%) es usando el método del Proyector de Ondas Aumentadas (PAW) y la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT), en la Aproximación de Gradiente Generalizado (GGA) tal como fue implementado en el código VASP [16].

## 1. LA TEORÍA DE FONDO QUE DA FORMA: DFT

Uno de los descubrimientos más revolucionarios en la historia de las ciencias fue todo el armazón de la mecánica cuántica. Es sorprendente que la función de onda contiene, en principio, toda la información sobre un sistema dado. Para el caso de un potencial sencillo cuadrado 2D o incluso el potencial de un átomo de hidrógeno, podemos resolver la ecuación de Schrödinger para obtener la función de onda del sistema. Y luego podríamos determinar los estados de energía permitidos del sistema.

Lo anterior, lamentablemente, es casi que imposible en el caso que quisiéramos resolver la ecuación de Schrödinger para un sistema complejo [17]. Evidentemente, tendremos que involucrar algunas aproximaciones para hacer que el problema sea solucionable, pero será sumamente complicado. Aquí es donde entra en juego el DFT, o, lo que es lo mismo, la Density Functional Theory que en español traducimos como la Teoría del Funcional de la Densidad: Una teoría para obtener una solución a la ecuación de Schrödinger de un sistema complejo [18].

En la presente investigación conviene conocer los fundamentos teóricos de DFT puesto que en ellos se basa esta investigación acerca de las propiedades estructurales, electrónicas y magnéticas del BAs dopado con Co.

Haciendo un esfuerzo por entender a grandes rasgos lo que es el proceso DFT, secuencialmente sepamos que:

- En primer lugar, debemos reducir en la medida de lo posible la cantidad de grados de libertad del sistema. Nuestra aproximación más básica hace exactamente esto. Se llama la aproximación Born-Oppenheimer.
- Un funcional es una función de una función. En DFT, todas las propiedades del estado base de un sistema son funcionales únicamente de la densidad electrónica. La densidad electrónica se usa en DFT como la propiedad fundamental a diferencia de la teoría de Hartree-Fock, que trata directamente con la función de onda de muchos cuerpos.
- El uso de la densidad electrónica reduce significativamente el problema en el estudio de sistemas de muchos cuerpos en el estado sólido. Mientras que la

función de onda electrónica de muchos cuerpos es una función de  $3N$  variables (las coordenadas de todos los  $N$  electrones en el sistema), la densidad de los electrones es solo una función de  $x, y, z$ ; solo tres variables.

- Hohenberg y Kohn establecieron un teorema que nos dice que la densidad electrónica es muy útil. El teorema de Hohenberg-Kohn afirma que la densidad de cualquier sistema determina todas las propiedades del estado base del sistema. En este caso, la energía total del estado fundamental de un sistema de muchos electrones es una función de la densidad.
- Voilà! Entonces, si conocemos la densidad electrónica del estado base, conocemos la energía total de nuestro sistema.

Pues bien, vámonos desde el principio y poco a poco tratemos de entender esto. Veamos cuál es la teoría de fondo que da forma.

### 1.1. Llewellyn Thomas, Enrico Fermi y otros que prepararon el camino.

Para comenzar a hablar de DFT merece que revisemos el modelo predecesor que prepara el camino teórico-conceptual. Este es el modelo Thomas-Fermi, curiosamente desarrollado independientemente por el inglés Llewellyn Thomas y el estadounidense Enrico Fermi en 1927 [19-20].

Estos curiosos físicos utilizaron un modelo estadístico para aproximar la distribución de electrones en un átomo. El postulado base afirma que en el estado fundamental de un sistema de  $N$  electrones libres los orbitales ocupados pueden representarse como puntos dentro de una esfera en el espacio  $\mathbf{k}$ . La energía en la superficie de la esfera es la energía de Fermi; los vectores de onda en la superficie de Fermi tienen un valor  $k_F$  tal que:

$$\epsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m} k_F^2$$

Ahora, sabiendo que existe un solo vector de onda permitido –es decir un triplete distinto de números cuánticos  $k_x, k_y, k_z$ – para el elemento de volumen  $(2\pi/L)^3$  del espacio  $\mathbf{k}$ . Así pues, en la esfera de volumen  $4\pi k_F^3/3$ , el número total de orbitales es

$$2 \cdot \frac{\frac{4\pi k_F^3}{3}}{\left(\frac{2\pi}{L}\right)^3} = \frac{V}{3\pi^2} k_F^3 = N$$

en donde el factor 2 del primer miembro procede de la existencia de dos valores permitidos de  $m_s$ , número cuántico de espín, para cada valor permitido de  $\mathbf{k}$ . Entonces

$$k_F = \left( \frac{3\pi^2 N}{V} \right)^{1/3}$$

que depende únicamente de la concentración de las partículas. Es así que

$$\epsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{3\pi^2 N}{V} \right)^{2/3}$$

De la anterior expresión podemos hallar una para el número de orbitales por unidad de intervalo de energía,  $D(\epsilon)$  que se denomina densidad de estados, despejando primero  $N$

$$N = \frac{V}{3\pi^2} \left( \frac{2m\epsilon}{\hbar^2} \right)^{3/2}$$

de modo que la densidad de estados es

$$D(\epsilon) = \frac{dN}{d\epsilon} = \frac{V}{2\pi^2} \cdot \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \cdot \epsilon^{1/2}$$

Pues bien, aunque este fue un primer paso importante, la exactitud de la ecuación Thomas-Fermi es limitada porque omitieron el intercambio y la correlación entre los electrones, la energía cinética resultante es sólo aproximada y porque el método no intenta representar la energía de intercambio de un átomo como una conclusión del principio de Pauli. Sin embargo, esto llegó a Dirac [21] en 1930, quien extendió la formulación con la aproximación local para el intercambio, todavía en uso en la actualidad. Esto conduce al funcional de la energía para electrones en un potencial externo  $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$

$$E_{TF}[\rho] = C_1 \int d^3r \rho(r)^{(5/3)} + \int d^3r V_{\text{ext}}(r) \rho(r) + C_2 \int d^3r \rho(r)^{4/3} + \frac{1}{2} \int d^3r d^3r' \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r - r'|}$$

donde el primer término es la aproximación local a la energía cinética con  $C_1 = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{(2/3)} = 2.871$  en unidades atómicas, el tercer término es el intercambio local con  $C_2 = -\frac{3}{4} \left( \frac{3}{\pi} \right)^{1/3}$  y el último término es la energía de Hartree según la electrostática clásica.

Sin embargo, la ahora teoría de Thomas-Fermi-Dirac permaneció bastante imprecisa para la mayoría de las aplicaciones. La mayor fuente de error fue en la representación

de la energía cinética, además de los errores en el intercambio de energía, y el ignorar por completo la correlación electrónica.

Un paso adelante dio el físico de origen húngaro, nacionalizado estadounidense, Edward Teller quien en 1962 demostró que la debilidad en la teoría de Thomas-Fermi radicaba en que no puede describir el enlace molecular. Fue Teller quien proyectó que esto se podría superar mejorando la energía cinética.

Y bien, resulta que unas décadas atrás, el físico y también filósofo alemán de rimbombante nombre Carl Friedrich Freiherr von Weizsäcker, en 1935 con tan solo 23 años estudió las energías de unión de núcleos atómicos en el ámbito de la microfísica [22] y concluyó que la energía cinética se puede mejorar añadiendo la siguiente corrección que comúnmente se encuentra en la literatura:

$$T_W[\rho] = \frac{1}{8} \int \frac{|\nabla \rho(\vec{r})|^2}{\rho(\vec{r})} d\vec{r}$$

La cual no es adecuada para su manipulación para obtener una forma completamente no local. Pero  $T_W[\rho]$  puede ser escrita como:

$$T_W[\rho] = \frac{1}{2} \int |\nabla \varphi(\vec{r})|^2 d\vec{r} = \frac{1}{2} \int |\nabla \varphi(\vec{r})| |\nabla \varphi(\vec{r})| d\vec{r}$$

en donde, se define  $\varphi(\vec{r}) = \sqrt{\rho(\vec{r})}$  y se llama a  $\varphi(\vec{r})$  pseudoorbital porque comparte las características de los orbitales regulares: -Los orbitales cuadrados, sumados a todos los estados ocupados, producen la densidad total de electrones; el pseudoorbital cuadrado da por sí mismo la densidad electrónica total  $[\varphi(\vec{r})]^2 = \rho(\vec{r})$ . -El cuadrado de los orbitales se normaliza a la unidad, mientras que el cuadrado del pseudoorbital se normaliza al número de electrones,  $\int [\varphi(\vec{r})]^2 d\vec{r} = \int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = N$

## 1.2. Max Born y Julius Robert Oppenheimer, los que se aproximaron.

Conviene ahora que hablemos de un físico alemán y judío que estuvo a cargo del estudio doctoral de un joven brillante. Profesor y estudiante, Max Born y Julius Robert Oppenheimer, se acoplaron para paradójicamente explicar un desacoplamiento que marcó la historia. La llamada aproximación de Born-Oppenheimer permite simplificar el problema:

$$\hat{H}\Psi(\{r_i\}, \{R_I\}) = E\Psi(\{r_i\}, \{R_I\})$$

desacoplando los grados de libertad electrónicos y nucleares del sistema de estudio.

La aproximación de Born-Oppenheimer se justifica objetivamente en que los electrones son menos masivos respecto a los núcleos y por ende sus velocidades son

mucho mayores, de manera que se puede considerar que los electrones se ajustan instantáneamente a una posición determinada de los núcleos. De esta forma, se supone que estos permanecen en un estado estacionario permitiendo estudiar el comportamiento electrónico de manera independiente y tomando como potencial externo  $v_{ext}$  el que resulta de la interacción coulombiana entre los electrones y los núcleos [23]. En fin, en esta aproximación, la función de onda  $\Psi(\{r_i\}, \{R_I\})$  se puede separar de la forma:

$$\Psi(\{r_i\}, \{R_I\}) = \psi_e(\{r_i\}, \{R_I\})\chi(\{R_I\})$$

donde,  $\psi_e(\{r_i\}, \{R_I\})$  es la función de onda electrónica y  $\chi(\{R_I\})$  es la función de onda nuclear. La función de onda electrónica es solo función de  $\{r_i\}$ , con las coordenadas  $\{R_I\}$  como parámetros. Esta relación paramétrica refleja la hipótesis que los electrones se mueven en el potencial generado por los núcleos estacionarios. De manera que la función de onda electrónica satisface la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo para una configuración estática de los núcleos:

$$\hat{H}_e \psi_e(\{r_i\}, \{R_I\}) = E_e(\{R_I\}) \psi_e(\{r_i\}, \{R_I\})$$

Donde el hamiltoniano para el sistema electrónico se expresa como:

$$\hat{H}_e = - \sum_{i=1}^{N_e} \frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j>i}^{N_e} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_{I=1}^{N_i} \sum_{i=1}^{N_e} \frac{Z_I}{|\vec{R}_I - \vec{r}_i|}$$

Por otro lado, el hamiltoniano que describe el movimiento de los núcleos en el campo promedio generado por los electrones  $\langle E_e(\{R_I\}) \rangle$  es:

$$\begin{aligned} \hat{H}_{nuc} &= - \sum_{I=1}^{N_i} \frac{1}{2M_I} \nabla_I^2 + \sum_{I=1}^{N_i} \sum_{J>I}^{N_i} \frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} + \langle E_e(\{R_I\}) \rangle \\ \hat{H}_{nuc} &= - \sum_{I=1}^{N_i} \frac{1}{2M_I} \nabla_I^2 + U(\{R_I\}) \end{aligned}$$

donde:

$$U(\{R_I\}) = \sum_{I=1}^{N_i} \sum_{J>I}^{N_i} \frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} + \langle E_e(\{R_I\}) \rangle$$



La función  $U(\{R_I\})$  representa una superficie de energía potencial (Potential Energy Surface, PES). Esto es, en la aproximación Born-Oppenheimer, los núcleos se mueven de forma independiente a los electrones siguiendo la superficie de energía potencial que se obtiene al resolver el problema electrónico.

La dificultad ahora radica en resolver el problema electrónico, el cual involucra un elevado número de grados de libertad y una gran cantidad de interacciones entre electrones. Precisamente la solución al problema electrónico se aborda empleando el formalismo de la teoría del funcional de la densidad (Density Functional Theory, DFT).

### 1.3. Pierre Hohenberg y Walter Kohn son el dúo que sentó las bases

Llegamos a 1964 y el treintañero Pierre Hohenberg trabaja al lado del cuarentón Walter Kohn en un par de teoremas que sentarán las bases teóricas del DFT. Más allá de la simplicidad de la redacción de los teoremas, no estamos hablando de cualquier estudio, es la piedra teórica sobre la que se asentará el edificio del Funcional de la Densidad [24]. Será Kohn quien en 1998 recibirá el premio Nobel de química por su desarrollo de la teoría del funcional de la densidad.

*Teorema 1. Existe una correspondencia de unicidad entre la densidad del estado base,  $\rho(r)$ , de un sistema de muchos electrones y el potencial externo  $v_{ext}(r)$ .*

Como consecuencia de este teorema se establece el siguiente corolario,

*Corolario 1. El valor esperado de cualquier observable del estado base es un funcional único de la densidad electrónica del estado base. Esto es  $\langle \Psi | \hat{O} | \Psi \rangle = O[\rho(r)]$ .*

Esto garantiza que las propiedades del estado base de un sistema polieletrónico (no degenerado) en presencia de un potencial externo son funcionales únicamente de la densidad electrónica. En pocas palabras, el potencial externo queda determinado por la densidad electrónica del estado fundamental.

El anterior es un teorema que explica la existencia de una densidad electrónica que define el sistema, sin embargo, por sí solo este teorema no ayuda demasiado pues no proporciona la forma de cómo debe ser esta densidad o de cómo debe obtenerse. Al igual que en la teoría de orbitales moleculares es necesaria una manera de optimizar la cantidad fundamental, en este caso la densidad electrónica  $\rho(r)$ .

Hohenberg y Kohn demostraron en un segundo teorema que de la misma forma que en la teoría de orbitales moleculares, la densidad electrónica también obedece un principio variacional.

*Teorema 2. Sea  $\hat{O}$  el operador hamiltoniano  $\hat{H}$ , el funcional de energía total del estado base  $E_{v_{ext}}[\rho(r)]$  tiene la forma:*

$$E_{v_{ext}}[\rho(r)] = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = \langle \Psi | \hat{F}_{KH} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{v}_{ext} | \Psi \rangle$$

Donde  $\hat{F}_{KH}[\rho(r)] = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_e | \Psi \rangle$  es universal para todo sistema de muchos electrones. El valor mínimo del funcional  $E_{v_{ext}}[\rho(r)]$  corresponde a la energía total del estado base y la densidad que conlleva a este valor mínimo de la energía es la densidad del estado base correspondiente al potencial externo  $v_{ext}$ .

En estos teoremas se observa la posibilidad de determinar exactamente el estado estacionario de un sistema si se conoce la densidad electrónica del estado base de dicho sistema asociada a un potencial externo particular.

#### 1.4. Otra vez Walter Kohn pero ahora haciendo ecuaciones con Lu Jeu Sham

Vimos, entonces, que Hohenberg y Kohn demostraron en su segundo teorema que, de la misma forma que en la teoría de orbitales moleculares, la densidad electrónica también obedece un principio variacional.

Primero asumamos que tenemos una densidad electrónica cuya integral es igual al número apropiado de electrones,  $N$ , del sistema de estudio. Y, como ya se vio en el teorema anterior, esta densidad determina una función de onda y un Hamiltoniano, del cual si evaluamos el valor esperado,  $\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = E \geq E_{real}$ , el cual obedece el principio variacional de la teoría de orbitales moleculares, la magnitud de la energía calculada tiene que ser mayor o igual al de la energía del estado base real ( $E_{real}$ ). Por lo tanto, en principio, podemos continuar seleccionando diferentes densidades y aquellas que proporcionen energías menores, usando la ecuación  $\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = E \geq E_{real}$ , estarán más próximas al resultado correcto.

Sin embargo, esto es tedioso y poco práctico pues al no tener una idea clara de cómo debe variar la densidad electrónica en cada caso para obtener un buen resultado y, aparte, el tener que calcular el valor esperado no es tarea sencilla, DFT parecería haber perdido su atractivo. Sin embargo estos problemas que residen en la naturaleza del funcional mismo se corrigieron cuando Kohn y Sham propusieron un método, con

sus respectivas aproximaciones, para obtener el valor de la densidad electrónica de manera más práctica. [25-27]

Se escribe un funcional de energía denominado funcional de Kohn-Sham, del cual no se conoce su forma funcional exacta, si bien el teorema de Hohenberg-Kohn garantiza su existencia [28]:

$$E[\rho] = E_{EK}[\rho] + E_H[\rho] + E_{XC}[\rho] + E_{EXT}[\rho] + E_{ion-ion}[\rho]$$

De donde  $\rho(\vec{r})$  es la densidad electrónica que minimiza  $E[\rho]$ ,  $E_{EK}[\rho]$  es la energía cinética de los electrones,  $E_H[\rho]$  es la energía Hartree (repulsión coulombiana de electrones) equivalente a  $E_H[\rho(\vec{r})] = \int V_H(\vec{r})\rho(\vec{r})dr$ ,  $E_{XC}[\rho]$  es la energía de correlación-intercambio,  $E_{EXT}[\rho]$  es la interacción de energía ion-electrón equivalente a  $E_{EXT}[\rho(\vec{r})] = \int V_{EXT}(\vec{r})\rho(\vec{r})dr$ ,  $E_{ion-ion}[\rho]$  es la interacción de energía ion-ion. Dentro del formalismo DFT es necesario escribir un conjunto de funciones de onda que minimicen el funcional de energía Kohn-Sham; estas funciones son las soluciones autoconsistentes a las ecuaciones de Kohn-Sham [29]:

$$\left[ -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{ext}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{XC}(\vec{r}) \right] \psi_i(\vec{r}) = E_i \psi_i(\vec{r})$$

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \psi_i \psi_i^*$$

En donde:

$$V_H[\rho(\vec{r})] = \frac{\delta E_H[\rho(\vec{r}')] }{\delta \rho(\vec{r})}$$

es el potencial de Hartree, y,

$$V_{XC}[\rho(\vec{r})] = \frac{\delta E_{XC}[\rho(\vec{r}')] }{\delta \rho(\vec{r})}$$

es el potencial de correlación-intercambio.

Las ecuaciones de Kohn-Sham transforman un problema de muchos electrones interactuantes en un problema de electrones no interactuantes moviéndose en un potencial efectivo debido a los otros electrones.

### 1.5. Y para saber más, no olvidemos las aproximaciones LDA y GGA

La aproximación de densidad local (LDA) considera la energía del funcional de intercambio y correlación,  $E_{xc}[\rho]$ , como una suma de contribuciones de cada punto del espacio dependiendo solo de la densidad en cada punto independiente de los otros puntos. Ahora, las aproximaciones locales altamente exitosas son aquellas que se han derivado del modelo de gas de electrones homogéneo (HEG). En este sentido, LDA es generalmente sinónimo de funcionales basados en la aproximación HEG, que luego se aplican a sistemas realistas (moléculas y sólidos).

En general, para un sistema sin polarización de spin, una aproximación de densidad local para la energía de intercambio y correlación se escribe como

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r) \epsilon_{xc}(\rho) dr$$

Donde  $\rho$  es la densidad electrónica y  $\epsilon_{xc}$  es la energía de intercambio y correlación por partícula de un gas de electrones homogéneo de densidad de carga  $\rho$ .

En el caso de sistemas con polarización de spin se utiliza LSDA (en inglés *local-spin-density approximation*). La extensión de los funcionales de densidad a los sistemas de polarización de spin es directa para el intercambio, donde se conoce exactamente la forma del spin, pero para la correlación se deben emplear aproximaciones adicionales. Un sistema de spin polarizado en DFT emplea dos densidades de spin,  $\rho_{\uparrow}$  y  $\rho_{\downarrow}$  con  $\rho = \rho_{\uparrow} + \rho_{\downarrow}$ , y la forma de la aproximación de densidad local con spin polarizado (LSDA) es:

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho_{\uparrow}(r), \rho_{\downarrow}(r)] = \int \rho(r) \epsilon_{xc}[\rho_{\uparrow}(r), \rho_{\downarrow}(r)] dr$$

La energía de intercambio y correlación se descompone en términos de intercambio y correlación de forma lineal,

$$E_{xc} = E_x + E_c$$

De modo que se buscan expresiones separadas para  $E_x$  y  $E_c$ . El término de intercambio toma una forma analítica simple para el HEG. Sólo se conocen exactamente las expresiones limitantes de la densidad de correlación, dando lugar a numerosas aproximaciones diferentes para  $\epsilon_c$  [30].

LDA asume que la densidad es la misma en todo punto del espacio. Debido a esto, LDA tiene una tendencia a sobreestimar la energía de intercambio y subestimar la energía

de correlación. Para corregir esta tendencia, es común expandir la formulación anteriormente presentada agregando los términos del gradiente de la densidad, los cuales explican la no homogeneidad de la densidad electrónica. Esto permite correcciones basadas en los cambios en la densidad lejos de la coordenada. Estas expansiones se denominan aproximaciones de gradiente generalizadas (GGA) y tienen la siguiente forma:

$$E_{XC}^{GGA}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = \int \epsilon_{XC}(\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}, \vec{\nabla}_{\rho_{\uparrow}}, \vec{\nabla}_{\rho_{\downarrow}}) \rho(\vec{r}) d^3r$$

Con GGA, se han logrado resultados muy buenos para geometrías moleculares y energías de estado fundamental [31]. Esta última aproximación es la utilizada en el desarrollo de esta Tesis.

## 1.6. Herramientas al mejor estilo DFT: Los pseudo-potenciales

Como se sabe, con una base de ondas planas se tienen serios problemas cuando se pretende representar las funciones de onda de los electrones en la región de los cores atómicos, ya que se necesitaría un número muy grande de ondas planas para representar adecuadamente las rápidas oscilaciones que presentan las funciones de onda en esa región. Se acude entonces a la aproximación del pseudo-potencial para simplificar los cálculos de energía total.

Esta aproximación se fundamenta en que los electrones de core, prácticamente no se afectan ante la presencia de átomos cercanos debido a que están fuertemente ligados a los núcleos atómicos, mientras que los electrones de valencia son los contribuyentes principales a los enlaces químicos de los materiales.

Así que los electrones internos (core) se pueden tratar en una aproximación de core congelado, considerando a estos electrones esencialmente fijos con respecto al núcleo, formando un sólo cuerpo con este último. Esta es la esencia de la aproximación del pseudo-potencial: **reemplaza el potencial iónico fuerte por un pseudo-potencial más suave. Las funciones de onda de los electrones en la región del core atómico se reemplazan por un conjunto de funciones de onda que varían suavemente (pseudo-funciones) sobre las que actúa el pseudo-potencial.** De manera que las pseudo-funciones se pueden representar muy bien con un número pequeño de ondas planas, lo que simplifica el cálculo de energía total [32].

La esencia de la aproximación del pseudopotencial reemplaza el fuerte potencial iónico  $V \sim \frac{Z}{r}$  por un pseudopotencial más suave  $V_{\text{pseudo}}$ . Las funciones de onda para los electrones de valencia  $\Psi$  se sustituyen por pseudofunciones  $\Psi_{\text{pseudo}}$  tales que reproduzcan los niveles de energía obtenidos con la función que incluye explícitamente todos los electrones (all-electron). Dichas pseudofunciones se diferencian de las all-electron tan sólo en el interior de una región cercana al núcleo, y están diseñadas de forma que no contienen nodos. El uso de pseudofunciones de onda sin nodos reduce considerablemente el número de ondas planas requeridas y es así que reduce también el cálculo de la energía total.

En general, para la construcción de un pseudopotencial inicialmente se resuelve la ecuación de Schrödinger radial para el átomo en su configuración de referencia, usualmente el estado fundamental del átomo neutro [23].

$$-\frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} (r\psi_{nl}(r)) + \frac{l(l+1)}{r^2} \psi_{nl}(r) + V_{sc}\psi_{nl}(r) = \varepsilon_{nl}(r)\psi_{nl}(r)$$

Con lo que se obtiene las energías y funciones de onda de los estados electrónicos. Seguidamente, las funciones de valencia  $\psi_{nl}(r)$  se sustituyen en el interior de un cierto radio  $r_c$  por las pseudofunciones  $\psi_{nl}(r)$ , normalmente expandidas en polinomios o funciones esféricas de Bessel. En la región externa al radio de corte  $r_c$ , la función y la pseudofunción de onda coinciden completamente; con la característica que la pseudofunción no presenta nodos. Para finalizar, se calcula el pseudopotencial  $V_{sc}$  invirtiendo la ecuación anterior empleando las pseudofunciones de onda  $\psi_{nl}(r)$ .

### 1.6.1. Los potenciales PAW

El potencial del Proyector de Ondas Aumentadas, PAW por sus siglas en inglés (Projector-augmented wave), puede ser clasificado como un potencial “all electron” de núcleo congelado. Esta clase, propuesta primero por Blöch (1994) y adoptada por Kresse y Joubert (1999), apunta tanto a la eficiencia del pseudopotencial como a la precisión del potencial “all electron”. Este mapea tanto el núcleo como las partes de valencia de la función de onda con dos descripciones por separado como se muestra en la figura 1.1. [33]

El  $\psi_{inter}$  de la parte de valencia está representado con la expansión de la onda plana, mientras que el  $\psi_{core}$  de la parte del núcleo está proyectada en una red radial en el centro del átomo. Después del aumento aditivo de este par de términos, la parte común superpuesta,  $\psi_{net}$ , se resta para hacer la función de onda final,  $\psi_{PAW}$ , bastante cercana a la función de onda “all electron”:

$$\psi_{PAW} = \psi_{inter} + \psi_{core} - \psi_{net}$$

Debido al uso del  $\psi_{core}$ , la parte del núcleo está bien reproducida, y muchas ondas planas se vuelven innecesarias. Por lo tanto, el potencial PAW calcula resultados tan precisos como la aproximación del potencial completo “all electron” con mucho menos gasto computacional. Nótese que este método devuelve la densidad de carga “all electron” de los orbitales de valencia que no puede ser obtenida por otros pseudopotenciales.

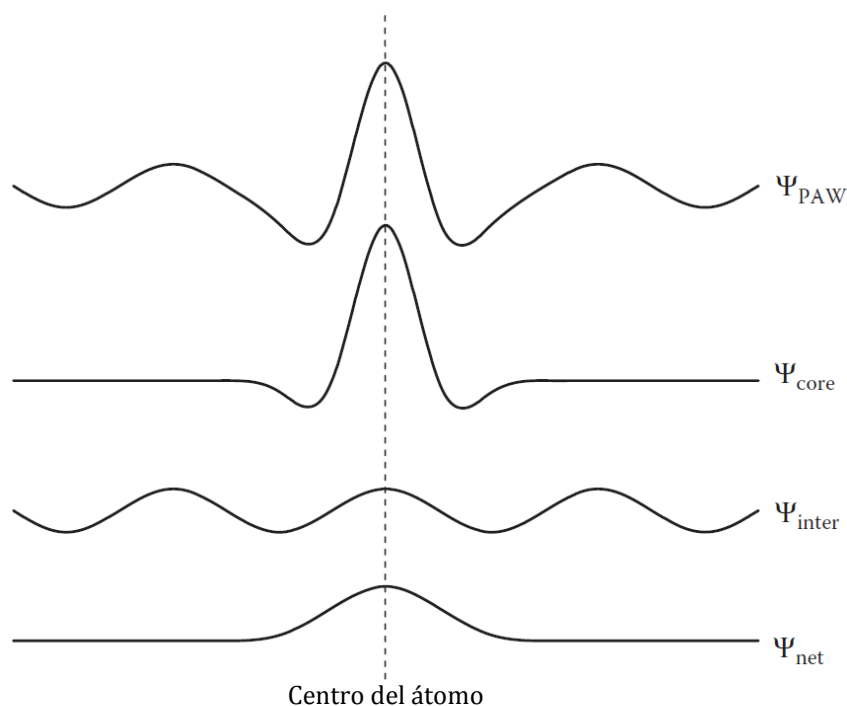


Figura 1.1: Ilustración esquemática de los componentes de la onda usados para la construcción del método del proyector de ondas aumentadas (PAW).

### 1.7. No perdamos de vista los mecanismos de intercambio

Algo que definitivamente no podemos perder de vista, son las propiedades magnéticas de nuestros compuestos. Estas muchas veces están determinadas por los mecanismos de intercambio. Es decir, cuando los semiconductores son dopados, existen mecanismos de intercambio entre el ion y el semiconductor que generalmente establecen las propiedades magnéticas.

Los mecanismos de intercambio se pueden dividir en dos principales grupos: directos e indirectos.

### 1.7.1. Mecanismo de intercambio directo

De forma clara podemos decir que el intercambio directo se produce entre átomos magnéticos vecinos que están lo suficientemente cerca como para que se superpongan sus funciones de onda [34-36]. Se caracteriza por un acoplamiento fuerte, pero este disminuye rápidamente a medida que los iones se separan.

Una simple explicación para entender el intercambio directo puede ser tomando como ejemplo dos átomos con un electrón cada uno. Cuando los átomos están muy cerca uno del otro, se requiere que los electrones estén en el mismo lugar en el espacio, entonces el principio de exclusión de Pauli requiere que ellos posean espines opuestos. Esto da lugar a la alineación antiparalela y por lo tanto a un intercambio negativo, lo que inducirá antiferromagnetismo. Por el contrario, si los átomos están “muy separados”, los electrones tienden a estar lejos el uno del otro con el fin de minimizar la repulsión electrón-electrón. Esto da lugar a la alineación paralela, lo que causa un intercambio positivo y ferromagnetismo.

Ahora, para el caso de muchos electrones, la energía de intercambio puede estar dada por el valor esperado del Hamiltoniano de Heisenberg [37]:

$$\hat{H} = \sum_{i < j} J_{ij} \hat{S}_i \cdot \hat{S}_j$$

Donde  $J_{ij}$  es la integral de intercambio que describe el acoplamiento entre los dos espines o momentos magnéticos representados por la operadores de espín  $\hat{S}_i$  y  $\hat{S}_j$ .

Aquí la figura 1.2., conocida como la curva de Bethe-Slater [38-39], representa la magnitud del intercambio directo como una función de la distancia interatómica.

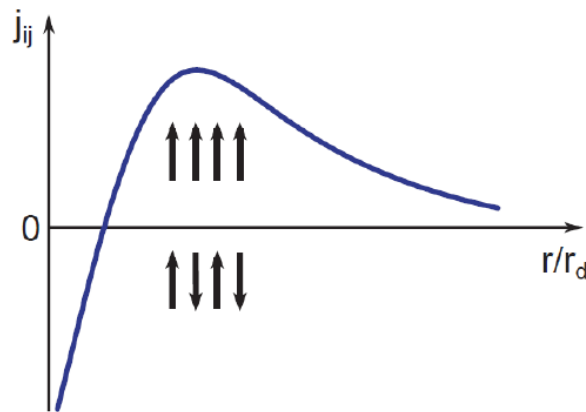


Figura 1.2: Curva de Bethe-Slater que muestra la energía del intercambio directo en función de la distancia interatómica  $r$  dividida entre el radio del orbital  $d$ ,  $r_d$ .



Es así que dependiendo de las distancias interatómicas o de la superposición orbital, los valores de  $J_{ij}$  podrían tener un valor positivo o negativo, lo que resulta en el estado fundamental paralelo o antiparalelo, respectivamente.

Hablando de manera concisa, cuando la distancia interatómica es “demasiado grande”, la superposición de la función de onda será “demasiado pequeña”, entonces el acoplamiento de intercambio directo no es lo “suficientemente fuerte” como para superar las excitaciones térmicas, que a su vez da lugar al paramagnetismo. Por lo que el intercambio directo es una interacción de corto alcance.

### *1.7.2. Mecanismo de intercambio indirecto.*

Por otro lado, el intercambio indirecto acopla momentos a distancias relativamente grandes, donde hay poca o ninguna superposición directa de las funciones de ondas con electrones no apareados.

Varios mecanismos de intercambio indirecto se han desarrollado para explicar el magnetismo en semiconductores dopados con metales de transición y tierras raras. Los dos principales mecanismos de intercambio indirecto son: superintercambio (superexchange) [40-43], doble intercambio (double exchange) [35, 44-47] e hibridación p-d.

#### *1.7.2.1. Mecanismo de superintercambio*

Este describe la interacción entre los momentos de iones que están “muy alejados” como para estar conectados por un intercambio directo, pero a pesar de la distancia relativamente grande, pueden estar acoplados a través de un material no magnético.

Getzlaff [36] explica en el mecanismo de superintercambio tomemando como ejemplo el acoplamiento entre los momentos en un par de cationes metálicos con orbitales 3d (átomos de Mn) separados por un anión diatómico (átomo de O).

La interacción entre los átomos magnéticos de Mn es mediada por el O debido al acoplamiento entre los orbitales 3d-Mn y 2p-O. Los orbitales p coinciden con el eje que une a los dos iones de  $Mn^{2+}$ . Debido a la superposición de sus funciones de onda, un electrón del orbital p del ion  $O^{2-}$  salta sobre uno de los iones de  $Mn^{2+}$ . El electrón no apareado restante del  $O^{2-}$  entra entonces en un intercambio directo con un electrón del otro  $Mn^{2+}$ . La interacción de superintercambio entre los dos espines de  $Mn^{2+}$  es antiferromagnética como se muestra a continuación en la figura 1.3.

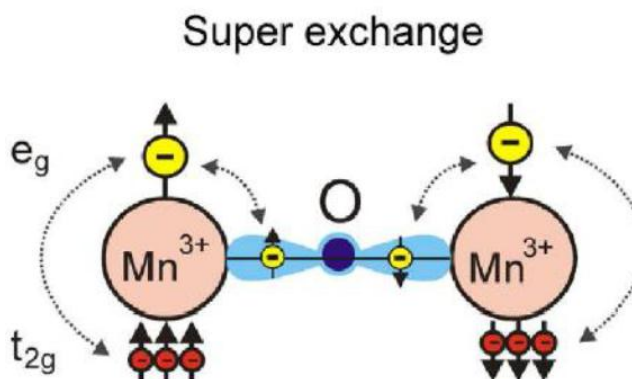


Figura 1.3: Ilustración esquemática de la interacción de superintercambio entre dos iones magnéticos de Mn mediados por un átomo de O no magnético.

Las principales características de las interacciones de superintercambio suelen explicarse en términos de las denominadas reglas de Goodenough-Kanamori-Anderson [40-43]. De acuerdo con estas reglas, en un superintercambio 180° (el ángulo entre los iones magnéticos y el átomo diamagnético es 180°) las interacciones entre los dos iones magnéticos con orbitales d parcialmente llenos son fuertemente antiferromagnéticas, mientras que en un superintercambio 90° la interacción es ferromagnética y mucho más débil.

#### 1.7.2.2. Mecanismo de doble intercambio

El mecanismo de doble intercambio involucra el movimiento de electrones entre sitios de Mn vecinos con distinta valencia (3+ y 4+), a través del ion O<sup>2-</sup>. Este mecanismo fue propuesto por primera vez por Clarence Zener [35]. El electrón podría saltar a un ion vecino alineado ferromagnéticamente con una vacancia en el mismo nivel de energía.

Sin embargo, si los iones están alineados antiferromagnéticamente, el salto es imposible debido al principio de exclusión de Pauli. Por ejemplo, en la figura 1.4., la degeneración de los estados Mn<sup>3+</sup> - O<sup>2-</sup> - Mn<sup>4+</sup> y Mn<sup>4+</sup> - O<sup>2-</sup> - Mn<sup>3+</sup> permite una transferencia simultánea del electrón e<sub>g</sub> del Mn<sup>3+</sup> al O<sup>2-</sup>, y de un electrón 2p del O<sup>2-</sup> al Mn<sup>4+</sup>, provocando un transporte neto de carga, en este proceso el espín del electrón e<sub>g</sub> es conservado.

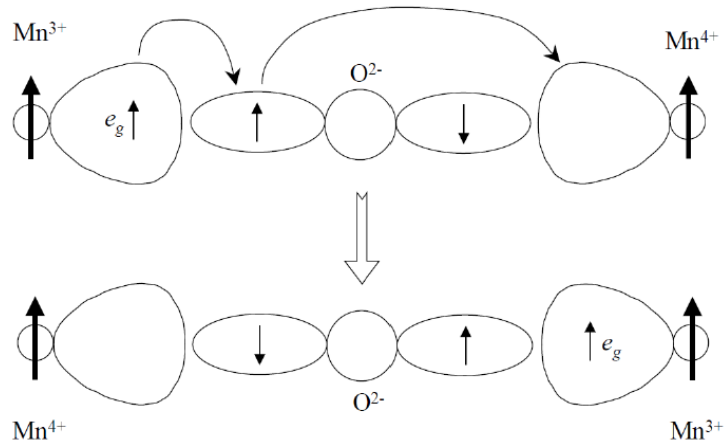


Figura 1.4: Mecanismo de doble intercambio entre iones  $\text{Mn}^{3+}$  y  $\text{Mn}^{4+}$  mediado por el  $\text{O}^{2-}$ , propuesto por Clarence Zener [35]

#### 1.7.2.3. Mecanismo de intercambio de hibridación p-d

Consideremos, por último, el intercambio de hibridación p-d[35, 48-52]. Para ello la figura 1.5. muestra la situación física de la interacción esquematizando la densidad de estados para este caso.

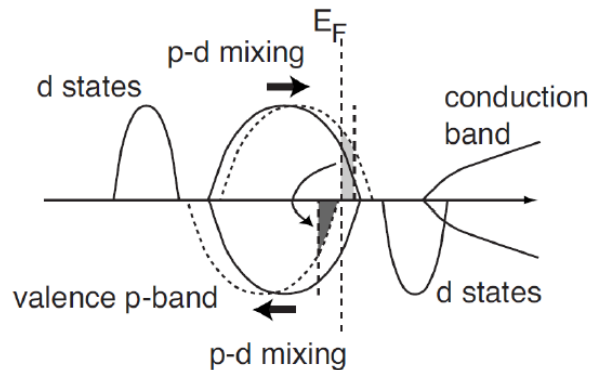


Figura 1.5: Diagrama esquemático de la densidad de estados en el caso del intercambio p-d, cuando los estados d se encuentran por debajo y encima de la banda de valencia p en la región de espín mayoritario y minoritario respectivamente. La línea discontinua representa la banda de valencia después de la interacción con las impurezas magnéticas (acoplamiento p-d)

En la figura, la curva completa ilustra la situación en la que  $1/2$  electrón de la impureza no se encuentra en la banda de valencia tanto en la región de espín minoritario como en la mayoritaria. Sin embargo, ya que las funciones de onda de los

orbitales d de la impureza hibridan con las funciones de onda de los orbitales p de los elementos vecinos, las bandas p en la región de espín mayoritario se desplaza a energías más altas, mientras la banda p en la región de espín minoritario se desplaza a energías más bajas, este comportamiento se indica mediante las líneas discontinuas en la región de espín mayoritario y minoritario.

Si la hibridación es lo suficientemente fuerte la banda p en la región de espín minoritario se vuelve completamente ocupada, mientras que un electrón por impureza no se encuentra en la banda p de la región de espín mayoritario, lo que conlleva a una densidad de estados semimetálica. Es así que como resultado los átomos de los elementos vecinos suelen tener pequeños momentos magnéticos de  $1 \mu_B$ . Nos encontraremos en un punto de nuestra investigación enunciando este tipo de hibridación como explicación al resultado del magnetismo expuesto.

## 2. CUANDO EL BAs NO ESTÁ DOPADO

### 2.1. Generalidades

El Arseniuro de Boro es el compuesto químico BAs [53]. Este es un semiconductor cúbico (esfalerita o blenda) de la familia III-V [54]. El Arseniuro de Boro ha sido propuesto como un material para la fabricación de celdas solares [55-56], pero aún no ha sido usado para este propósito. Dentro de las generalidades del BAs están que tiene una masa molar de 85.733 g/mol, una densidad de 5.22 g/cm<sup>3</sup> cuando está sólido, tiene un punto de fusión de 2.027°C y no es soluble en agua [57].

Un equipo del Naval Research Laboratory y del Boston College descubrió que la conductividad térmica calculada del arseniuro de boro cúbico, BAs, es notablemente alta. A temperatura ambiente, se espera que muestre conductividad térmica,  $\kappa$ , de más de 2000 W / (m · K), que es comparable a la del diamante y a la del grafito, y puede exceder la del diamante a temperaturas más altas, según los investigadores L. Lindsay, D. A. Broido y T.L. Reinecke. [58-59] Mediciones posteriores obtuvieron una  $\kappa$  de solo alrededor de 200 W / (m · K), pero todavía se mantiene la teoría de que tan solo las muestras de cristales de muy alta calidad exhibirán la conductividad térmica alta prevista. [60]

### 2.2. Estructura cristalina

La estructura de la zincblenda o esfalerita, propia del semiconductor BAs en condiciones normales de presión y temperatura, que cristaliza en el sistema cúbico centrado en las caras (fcc), es similar a la estructura en la que cristaliza el diamante. La diferencia nace de la asimetría, ya que el diamante solo posee un tipo de átomo y la esfalerita dos iones distintos Zn (2+) y S (2-). Los átomos en su forma iónica están coordinados de tal manera que cada átomo tiene cuatro átomos vecinos, formando tetraedros. En un sistema de coordenadas un átomo, en nuestro caso el Boro, está en (0, 0, 0) y el otro átomo, en nuestro caso el Arsénico, en (1/4, 1/4, 1/4). Se puede considerar el arreglo tridimensional de la zincblenda como dos arreglos fcc interpenetrados.

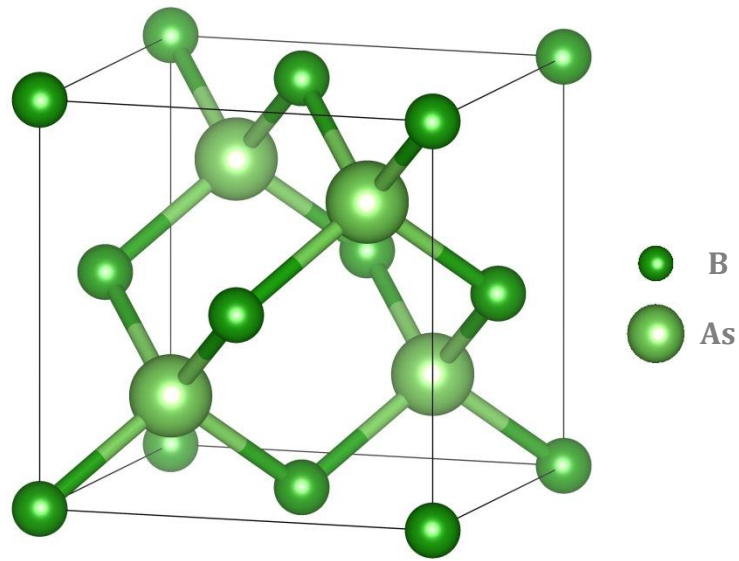


Figura 2.1: Estructura cristalina de tipo zincblenda – Celda unitaria del compuesto BAs

Muchos otros semiconductores III-V, aparte del BAs, como el InP o el GaAs entre otros, cristalizan en esta estructura tipo zincblenda. Estos compuestos están muy de moda en las altas tecnologías, incluso en forma de nanohilos cristalizan en dicha estructura, salvo algunas excepciones tipo wurtzita.

El BAs pertenece al grupo espacial  $F\bar{4}3m$  que, según la notación Hermann Mauguin, significa por la  $F$  que la estructura cristalina es cúbica centrada en las caras (curiosamente no viene del inglés sino del alemán “Flächenzentriert”), y, el conjunto de caracteres, después de la letra mayúscula  $F$ , indica elementos de simetría referidos a las direcciones de simetría de la red; en nuestro caso el que el  $\bar{4}$  tenga una raya encima indica un eje de inversión cuaternario y el  $3m$  corresponde a la posibilidad de tres planos de reflexión (traslacional).

Como dato curioso, la blenda de zinc fue la sustancia que dio la clave para que W. Lawrence Bragg junto con su padre W. H. Bragg inauguraran la resolución de estructuras a partir de datos de difracción de rayos X provenientes del artículo de 1912 de von Laue, Friedrich Knipping.

### 2.3. Propiedades estructurales

El camino recorrido para la descripción de las propiedades estructurales comenzó con la optimización de la malla de puntos  $k$ , cuyo resultado se puede observar a continuación en la figura 2.2.

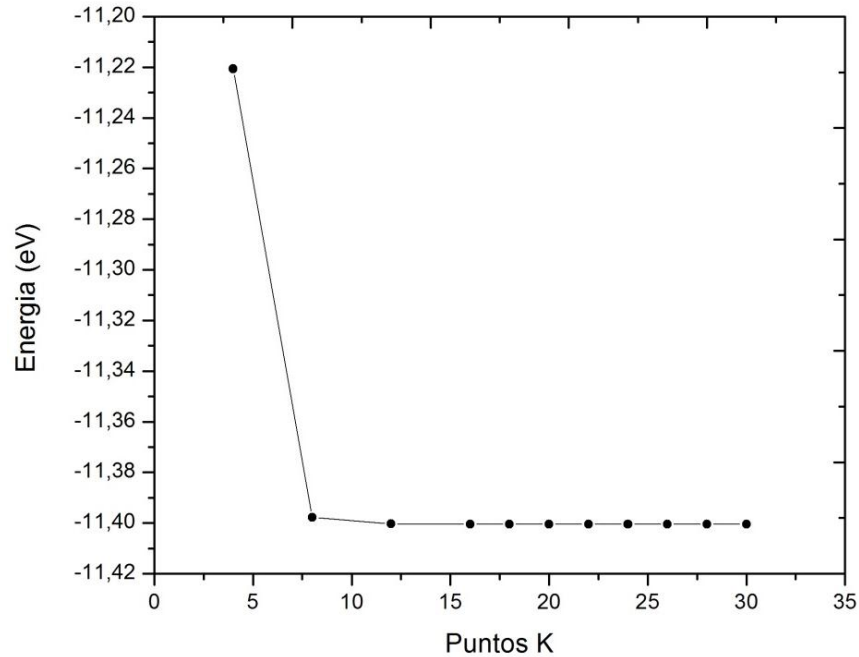


Figura 2.2: Gráfica de la optimización de la malla de puntos  $k$  para el BAs.

Según los datos obtenidos se eligió trabajar con una malla de puntos  $k$  de  $8 \times 8 \times 8$ , la cual asegura una convergencia en la energía total menor a 1 meV.

Por tanto, se procedió a la optimización de la energía de corte, cuyo resultado se puede observar a continuación en la figura 2.3.

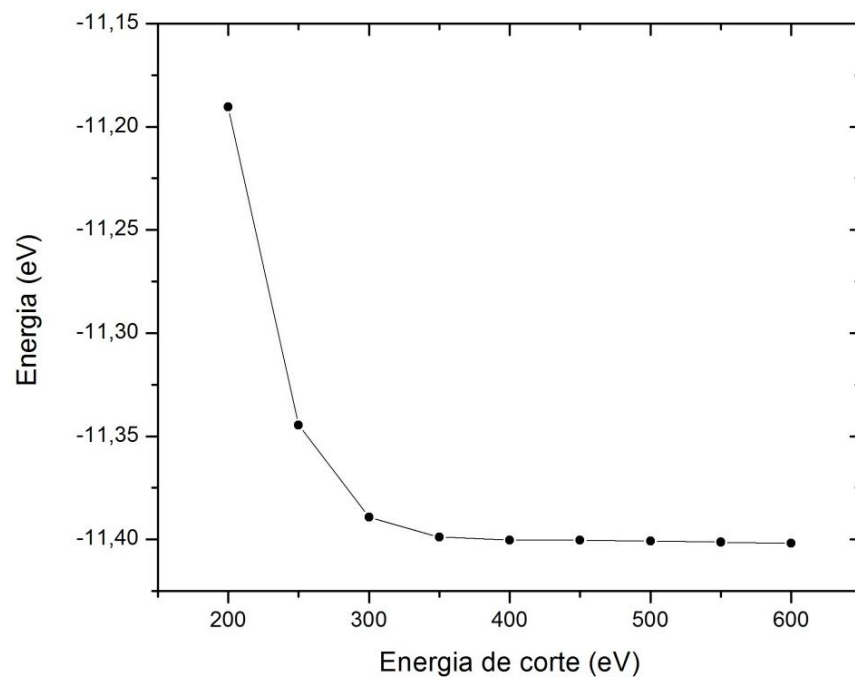


Figura 2.3: Gráfica de la optimización de la energía de corte para el BAs.

Según los datos obtenidos se eligió trabajar con una energía de corte de 520 eV. Es así que con la malla de puntos k y la energía de corte optimizadas se procedió a la optimización de la constante de red del BAs, cuyo resultado se puede observar a continuación en la figura 2.4.

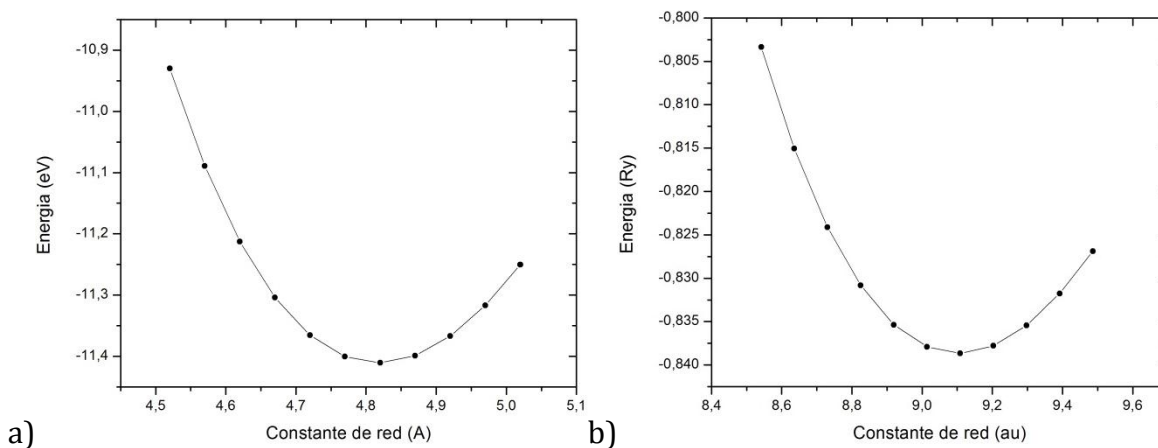


Figura 2.4: Gráfica de la optimización de la constante de red. a) Energía total en electronvoltios contra constante de red en angstroms, b) Energía total en rydbergs contra constante de red en unidades atómicas.



En la tabla 2.1. se presentan parámetros calculados para el semiconductor BAs. El valor calculado para la constante de red  $a$  sobreestima ligeramente el valor experimental hallado para la misma constante en 0.851%, para la derivada del módulo de volumen  $B'$  subestima en 0.276% y para la banda de energía  $E_G$  sobreestima en 44.16% (ver análisis más adelante), cabe anotar que los valores están muy próximos a otros resultados teóricos reportados, los cuales se muestran en la tabla 2.1.

	$a$ (Å)	$V_o$ (a.u.) <sup>3</sup>	$B$ (GPa)	$B'$	$E_{coh}$ (eV)	$E_f$ (eV)	$E_G$ (eV)
<b>Presente</b>	4.818	188.681	130.8	3.973	9.406	-0.024	1.20
<b>[3]</b>	4.817	188.563	131.2	4.179	9.463		1.18
<b>[61]</b>	4.812		133	3.75			1.21
<b>[62]</b>	4.813		140.4				1.22
<b>[63]</b>	4.784		137	3.49			1.23
<b>[64]</b>	4.819	189.021	128			-0.019	1.20
<b>Experimental</b>	4.777[65]			3.984[66]			0.67[67]

Tabla 2.1: Parámetros del BAs calculados con la aproximación GGA-PBE. Se presenta la constante de red  $a$ , el volumen de equilibrio  $V_o$ , el módulo de volumen  $B$ , la derivada del módulo de volumen  $B'$ , la energía de cohesión  $E_{coh}$ , la energía de formación  $E_f$ , y la banda de energía  $E_G$ . Se presentan además resultados teóricos reportados por otros autores y resultados experimentales.

Para obtener la Energía de cohesión del BAs, se utilizó la siguiente relación matemática:

$$E_{coh}[BAs] = E_T[B\text{-aislado}] + E_T[As\text{-aislado}] - E_T[BAs]$$

En cuanto a la Energía de formación del compuesto BAs se utilizó la relación:

$$E_f[BAs] = E_T[BAs] - E_T[B] - E_T[As]$$

Donde  $E_T[BAs]$  es la energía total del BAs en la celda unitaria zinc-blenda;  $E_T[B]$  y  $E_T[As]$  representan, respectivamente, la energía total en el volumen del Boro y del Arsénico.

Cabe resaltar la importancia de la energía de formación para establecer la estabilidad de un compuesto. Cuando en la investigación dopamos, se hacía una revisión estricta de ella puesto que esta energía de formación indica la energía necesaria para que se diera un defecto en el sólido y este se estabilizara. En general, las energías de

formación son muy importantes porque la concentración de defectos en un sólido en equilibrio termodinámico depende exponencialmente de ellas.

#### 2.4. Propiedades electrónicas

Se calcularon y graficaron la Densidad de Estados total (DOS: Density Of States), y la estructura de bandas del compuesto BAs en la fase estructural zinc blenda.

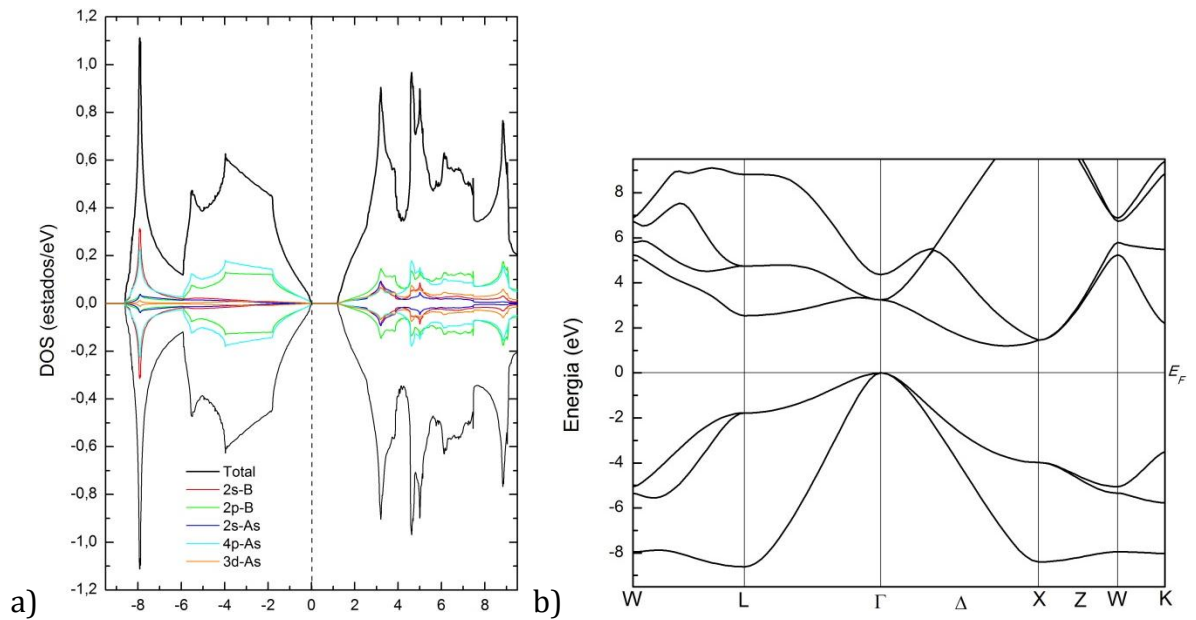


Figura 2.5: a) Densidad de estados del BAs en la fase estructural zinc blenda en condiciones de mínima energía y/o volumen de equilibrio. Se muestra la densidad de estados total y parcial por orbitales. b): Estructura de bandas del BAs en la fase estructural zinc blenda en condiciones de mínima energía y/o volumen de equilibrio.

En la figura 2.5 se muestran la densidad de estados y la estructura de bandas del BAs (figuras 2.5 (a) y 2.5 (b), respectivamente) en la fase estructural zinc blenda a presión cero. El cero de la energía se ha colocado en el nivel de Fermi para ambas gráficas; por debajo de este nivel se encuentra la banda de valencia y por encima se localiza la banda de conducción.

En la fig. 2.5 (a) se observan la contribución total (líneas continuas negras) y por orbitales de los átomos que conforman el compuesto: Boro y Arsénico. En esta figura se observan un par regiones, la primera es una región por debajo de 0eV. En esta región observamos cerca al nivel de Fermi, orbitales 2p del B y 4p del As. Se observa, además, un pico alrededor de -8 eV formado principalmente por electrones 2s del B y 4p del As, con una pequeña contribución de los orbitales 2p del B, y 2s y 3d del As. La segunda región está localizada por encima del nivel de Fermi. La mayor contribución la hacen los electrones 2p del B y 4p del As, con un pequeño aporte de los electrones pertenecientes al resto de orbitales. Se observa un comportamiento semiconductor con una brecha de energía prohibida entre el máximo de la banda de valencia y el mínimo de la banda de conducción, cuyo valor es  $\sim 1.20$  eV.

En el compuesto BAs, observamos que, en contraste con la tendencia general propia de LDA y GGA [68], la brecha de banda de energía es consistentemente más alta que el valor experimental, el cual es de 0.67 eV [67]. Esto indica que es necesario volver a medir el valor experimental o que se están produciendo fenómenos muy inusuales y que necesita una nueva y exhaustiva investigación experimental [3].

En la estructura de bandas presentada en la gráfica 2.5(b) de la figura 2.5, se observa en el eje vertical la energía en eV; y, en el eje horizontal, los puntos k a lo largo de algunas direcciones de alta simetría de la Primera Zona de Brillouin (PZB). En ella se confirma el comportamiento semiconductor del BAs encontrado en la gráfica de DOS, con una brecha de energía de  $\sim 1.20$  eV.

Se muestra además una brecha de energía indirecta, con el máximo de la banda de valencia en la posición  $\Gamma$  y el mínimo de la banda de conducción en un punto entre el camino de  $\Gamma$  a X al que llamamos  $\Delta_{\min}$ . En esta figura se observan además las dos regiones mencionadas en la gráfica de DOS; la región por debajo de 0eV, conformada principalmente por electrones 2s del B y 4p del As, con una pequeña contribución de los orbitales 2p del B, y 2s y 3d del As. Y, la región localizada por encima del nivel de Fermi, donde la mayor contribución es hecha por los electrones 2p del B y 4p del As, con un pequeño aporte de los electrones pertenecientes al resto de orbitales.

### 3. UNOS CUANTOS DETALLES PREVIOS

Conozcamos, ahora, los detalles computacionales y las superceldas empleadas para el estudio de las propiedades electrónicas y magnéticas del diluido  $\text{Co}_x\text{B}_{1-x}\text{As}$ , en concentraciones de 3.125%, 6.25%, 12.5% y 25%; además, se describe el proceso realizado para la optimización estructural de estas.

#### 3.1. Condiciones de cálculo

El estudio de los cálculos de energía total y las optimizaciones de la geometría para el semiconductor diluido presentado en este trabajo se realizó empleando el formalismo de la Teoría del Funcional Densidad (DFT) como está implementada en el paquete computacional VASP (The Vienna Ab initio Simulation Package) [69]. Las ecuaciones de Kohn-Sham se resolvieron auto-consistentemente para ambas polarizaciones de espín, expandiendo la función de onda de Kohn-Sham en un conjunto base de ondas planas con una energía de corte  $E_{\text{cut}}$  de 520 eV. Las interacciones electrón-ion se describieron por medio del método del proyector de ondas aumentadas (PAW) [16]. Para la descripción de la interacción electron-electron, los efectos de intercambio y correlación se trataron con la aproximación del gradiente generalizado (GGA) en la parametrización de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [29], la cual ha demostrado ser muy eficiente para el estudio de las propiedades estructurales, electrónicas y magnéticas de semiconductores arseniuros dopados con metales de transición.

Para la integración en la primera zona de Brillouin se usó una malla equidistante de puntos  $k$ , generados en el esquema de Monkhorst-Pack [70]. Se emplearon mallas  $k$  de  $2 \times 4 \times 4$  para la supercelda  $2 \times 1 \times 1$ ,  $2 \times 2 \times 4$  para la supercelda  $2 \times 2 \times 1$  y  $2 \times 2 \times 2$  para las superceldas  $2 \times 2 \times 2$  y  $4 \times 2 \times 2$ . Los parámetros anteriores aseguran una convergencia en la energía total menor a 1 meV.

Por otro lado, y con relación a los cálculos para la optimización estructural de las superceldas del semiconductor diluido en estudio, las posiciones atómicas se relajaron hasta que todas las fuerzas presentes fueran reducidas a un valor inferior a 1 eV/Å.

A continuación se describen las superceldas  $2 \times 1 \times 1a$ ,  $2 \times 2 \times 1a$ ,  $2 \times 2 \times 2a$  y  $4 \times 2 \times 2a$ , por ser las estructuras cristalinas utilizadas para describir las propiedades electrónicas y magnéticas del semiconductor diluido en estudio de esta Tesis.

### 3.2. Modelo de supercelda

En el estudio de impurezas o defectos en sólidos, que destruyen la simetría traslacional, se utiliza el método de la supercelda, consistente en considerar una celda no primitiva, de mayor tamaño, de modo que el defecto se reproduce periódicamente pero sin interacción entre defectos. El modelo será tanto más aceptable cuanto menor sea la densidad de defectos [71].

#### 3.2.1. $2 \times 1 \times 1a$

En la figura 3.1. se ilustra una supercelda  $2 \times 1 \times 1a$  con 16 átomos: 8 B y 8 As. Esta supercelda está conformada por 2 celdas unitarias tipo zincblenda, con 8 átomos cada una, y parámetro de red  $a$ . El nuevo parámetro de red para la supercelda  $2 \times 1 \times 1a$  es:  $a_1 = 2a$  y las nuevas posiciones para los 16 átomos de la nueva base se presentan en la tabla 3.1.

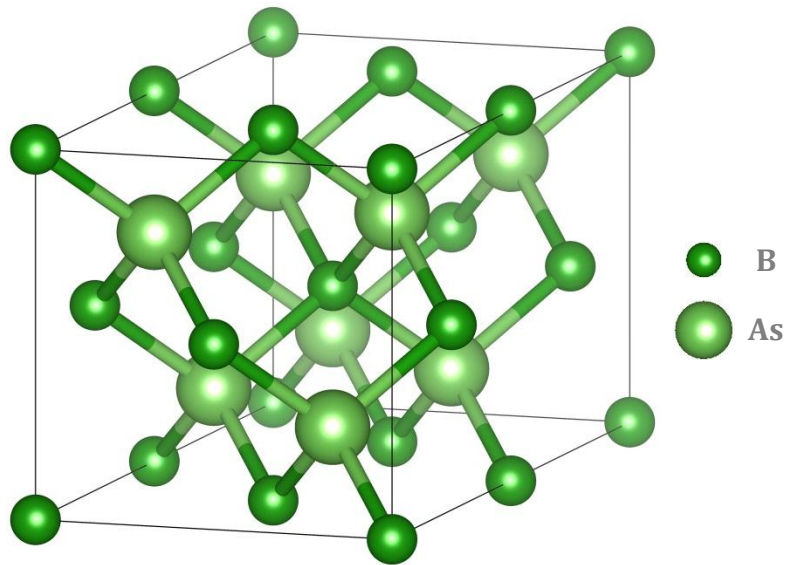


Figura 3.1: Supercelda  $2 \times 1 \times 1a$  (BAs) con 16 átomos: 8 átomos de B y 8 de As

Posiciones atómicas para el B en unidades de cristal, en la supercelda 2ax1ax1a (BAs).	Posiciones atómicas para el As en unidades de cristal, en la supercelda 2ax1ax1a (BAs).
(0, 0, 0)	(a <sub>1</sub> /16, a <sub>1</sub> /8, a <sub>1</sub> /8)
(0, a <sub>1</sub> /4, a <sub>1</sub> /4)	(a <sub>1</sub> /16, 3a <sub>1</sub> /8, 3a <sub>1</sub> /8)
(a <sub>1</sub> /8, 0, a <sub>1</sub> /4)	(3a <sub>1</sub> /16, a <sub>1</sub> /8, 3a <sub>1</sub> /8)
(a <sub>1</sub> /8, a <sub>1</sub> /4, 0)	(3a <sub>1</sub> /16, 3a <sub>1</sub> /8, a <sub>1</sub> /8)
(a <sub>1</sub> /4, 0, 0)	(5a <sub>1</sub> /16, a <sub>1</sub> /8, a <sub>1</sub> /8)
(a <sub>1</sub> /4, a <sub>1</sub> /4, a <sub>1</sub> /4)	(5a <sub>1</sub> /16, 3a <sub>1</sub> /8, 3a <sub>1</sub> /8)
(3a <sub>1</sub> /8, 0, a <sub>1</sub> /4)	(7a <sub>1</sub> /16, a <sub>1</sub> /8, 3a <sub>1</sub> /8)
(3a <sub>1</sub> /8, a <sub>1</sub> /4, 0)	(7a <sub>1</sub> /16, 3a <sub>1</sub> /8, a <sub>1</sub> /8)

Tabla 3.1: Posiciones atómicas en unidades de cristal para el B y el As en la supercelda 2ax1ax1a (BAs) con 16 átomos; 8 átomos de B y 8 de As. El nuevo parámetro de red de la supercelda 2ax1ax1a está representado por la letra a<sub>1</sub> y su valor está dado en función del parámetro de red a de la celda unitaria tipo zinc blenda axaxa por la siguiente expresión: a<sub>1</sub> = 2a.

### 3.2.2. 2ax2ax1a

En la figura 3.2. se ilustra una supercelda 2ax2ax1a con 32 átomos: 16 B y 16 As. Esta supercelda está conformada por 4 celdas unitarias tipo zincblenda, con 8 átomos cada una, y parámetro de red a. El nuevo parámetro de red para la supercelda 2ax2ax1a es: a<sub>1</sub>=2a y las nuevas posiciones para los 32 átomos de la nueva base se presentan en la tabla 3.2.

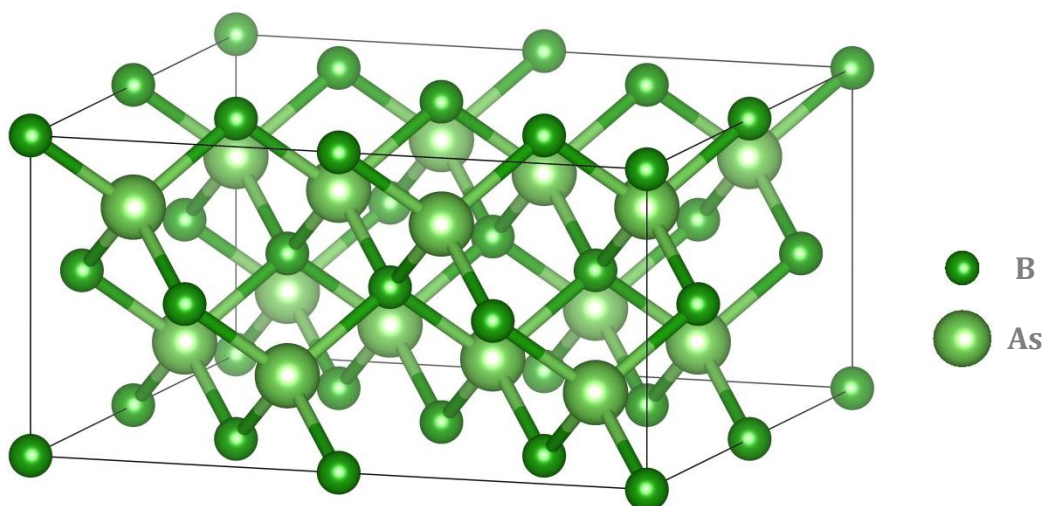


Figura 3.2: Supercelda 2ax2ax1a (BAs) con 32 átomos: 16 átomos de B y 16 de As

<b>Posiciones atómicas para el B en unidades de cristal, en la supercelda 2ax2ax1a (BAs).</b>	<b>Posiciones atómicas para el As en unidades de cristal, en la supercelda 2ax2ax1a (BAs).</b>
(0, 0, 0)	(a <sub>1</sub> /16, a <sub>1</sub> /16, a <sub>1</sub> /8)
(0, a <sub>1</sub> /8, a <sub>1</sub> /4)	(a <sub>1</sub> /16, 3a <sub>1</sub> /16, 3a <sub>1</sub> /8)
(a <sub>1</sub> /8, 0, a <sub>1</sub> /4)	(3a <sub>1</sub> /16, a <sub>1</sub> /16, 3a <sub>1</sub> /8)
(a <sub>1</sub> /8, a <sub>1</sub> /8, 0)	(3a <sub>1</sub> /16, 3a <sub>1</sub> /16, a <sub>1</sub> /8)
(a <sub>1</sub> /4, 0, 0)	(5a <sub>1</sub> /16, a <sub>1</sub> /16, a <sub>1</sub> /8)
(a <sub>1</sub> /4, a <sub>1</sub> /8, a <sub>1</sub> /4)	(5a <sub>1</sub> /16, 3a <sub>1</sub> /16, 3a <sub>1</sub> /8)
(3a <sub>1</sub> /8, 0, a <sub>1</sub> /4)	(7a <sub>1</sub> /16, a <sub>1</sub> /16, 3a <sub>1</sub> /8)
(3a <sub>1</sub> /8, a <sub>1</sub> /8, 0)	(7a <sub>1</sub> /16, 3a <sub>1</sub> /16, a <sub>1</sub> /8)
(0, a <sub>1</sub> /4, 0)	(a <sub>1</sub> /16, 5a <sub>1</sub> /16, a <sub>1</sub> /8)
(0, 3a <sub>1</sub> /8, a <sub>1</sub> /4)	(a <sub>1</sub> /16, 7a <sub>1</sub> /16, 3a <sub>1</sub> /8)
(a <sub>1</sub> /8, a <sub>1</sub> /4, a <sub>1</sub> /4)	(3a <sub>1</sub> /16, 5a <sub>1</sub> /16, 3a <sub>1</sub> /8)
(a <sub>1</sub> /8, 3a <sub>1</sub> /8, 0)	(3a <sub>1</sub> /16, 7a <sub>1</sub> /16, a <sub>1</sub> /8)
(a <sub>1</sub> /4, a <sub>1</sub> /4, 0)	(5a <sub>1</sub> /16, 5a <sub>1</sub> /16, a <sub>1</sub> /8)
(a <sub>1</sub> /4, 3a <sub>1</sub> /8, a <sub>1</sub> /4)	(5a <sub>1</sub> /16, 7a <sub>1</sub> /16, 3a <sub>1</sub> /8)
(3a <sub>1</sub> /8, a <sub>1</sub> /4, a <sub>1</sub> /4)	(7a <sub>1</sub> /16, 5a <sub>1</sub> /16, 3a <sub>1</sub> /8)
(3a <sub>1</sub> /8, 3a <sub>1</sub> /8, 0)	(7a <sub>1</sub> /16, 7a <sub>1</sub> /16, a <sub>1</sub> /8)

Tabla 3.2: Posiciones atómicas en unidades de cristal para el B y el As en la supercelda 2ax2ax1a (BAs) con 32 átomos; 16 átomos de B y 16 de As. El nuevo parámetro de red de la supercelda 2ax2ax1a está representado por la letra a<sub>1</sub> y su valor está dado en función del parámetro de red a de la celda unitaria tipo zinc blenda axaxa por la siguiente expresión: a<sub>1</sub> = 2a.

### 3.2.3. 2ax2ax2a

En la figura 3.3. se ilustra una supercelda 2ax2ax2a con 64 átomos: 32 B y 32 As. Esta supercelda está conformada por 8 celdas unitarias tipo zincblenda, con 8 átomos cada una, y parámetro de red a. El nuevo parámetro de red para la supercelda 2ax2ax2a es: a<sub>1</sub>=2a y las nuevas posiciones para los 64 átomos de la nueva base se presentan en la tabla 3.3.

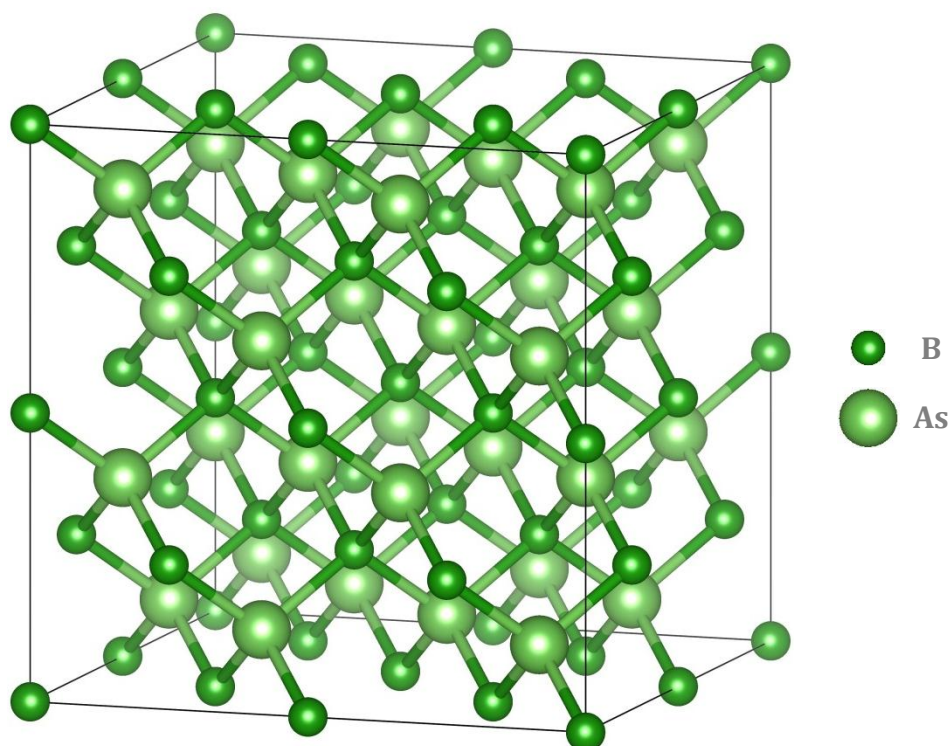


Figura 3.3: Supercelda 2ax2ax2a (BAs) con 64 átomos: 32 átomos de B y 32 de As

<b>Posiciones atómicas para el B en unidades de cristal, en la supercelda 2ax2ax2a (BAs).</b>	<b>Posiciones atómicas para el As en unidades de cristal, en la supercelda 2ax2ax2a (BAs).</b>
(0, 0, 0)	(a <sub>1</sub> /16, a <sub>1</sub> /16, a <sub>1</sub> /16)
(0, a <sub>1</sub> /8, a <sub>1</sub> /8)	(a <sub>1</sub> /16, 3a <sub>1</sub> /16, 3a <sub>1</sub> /16)
(a <sub>1</sub> /8, 0, a <sub>1</sub> /8)	(3a <sub>1</sub> /16, a <sub>1</sub> /16, 3a <sub>1</sub> /16)
(a <sub>1</sub> /8, a <sub>1</sub> /8, 0)	(3a <sub>1</sub> /16, 3a <sub>1</sub> /16, a <sub>1</sub> /16)
(a <sub>1</sub> /4, 0, 0)	(5a <sub>1</sub> /16, a <sub>1</sub> /16, a <sub>1</sub> /16)
(a <sub>1</sub> /4, a <sub>1</sub> /8, a <sub>1</sub> /8)	(5a <sub>1</sub> /16, 3a <sub>1</sub> /16, 3a <sub>1</sub> /16)
(3a <sub>1</sub> /8, 0, a <sub>1</sub> /8)	(7a <sub>1</sub> /16, a <sub>1</sub> /16, 3a <sub>1</sub> /16)
(3a <sub>1</sub> /8, a <sub>1</sub> /8, 0)	(7a <sub>1</sub> /16, 3a <sub>1</sub> /16, a <sub>1</sub> /16)
(0, a <sub>1</sub> /4, 0)	(a <sub>1</sub> /16, 5a <sub>1</sub> /16, a <sub>1</sub> /16)
(0, 3a <sub>1</sub> /8, a <sub>1</sub> /8)	(a <sub>1</sub> /16, 7a <sub>1</sub> /16, 3a <sub>1</sub> /16)
(a <sub>1</sub> /8, a <sub>1</sub> /4, a <sub>1</sub> /8)	(3a <sub>1</sub> /16, 5a <sub>1</sub> /16, 3a <sub>1</sub> /16)
(a <sub>1</sub> /8, 3a <sub>1</sub> /8, 0)	(3a <sub>1</sub> /16, 7a <sub>1</sub> /16, a <sub>1</sub> /16)
(a <sub>1</sub> /4, a <sub>1</sub> /4, 0)	(5a <sub>1</sub> /16, 5a <sub>1</sub> /16, a <sub>1</sub> /16)
(a <sub>1</sub> /4, 3a <sub>1</sub> /8, a <sub>1</sub> /8)	(5a <sub>1</sub> /16, 7a <sub>1</sub> /16, 3a <sub>1</sub> /16)
(3a <sub>1</sub> /8, a <sub>1</sub> /4, a <sub>1</sub> /8)	(7a <sub>1</sub> /16, 5a <sub>1</sub> /16, 3a <sub>1</sub> /16)



$(3a_1/8, 3a_1/8, 0)$	$(7a_1/16, 7a_1/16, a_1/16)$
$(0, 0, a_1/4)$	$(a_1/16, a_1/16, 5a_1/16)$
$(0, a_1/8, 3a_1/8)$	$(a_1/16, 3a_1/16, 7a_1/16)$
$(a_1/8, 0, 3a_1/8)$	$(3a_1/16, a_1/16, 7a_1/16)$
$(a_1/8, a_1/8, a_1/4)$	$(3a_1/16, 3a_1/16, 5a_1/16)$
$(a_1/4, 0, a_1/4)$	$(5a_1/16, a_1/16, 5a_1/16)$
$(a_1/4, a_1/8, 3a_1/8)$	$(5a_1/16, 3a_1/16, 7a_1/16)$
$(3a_1/8, 0, 3a_1/8)$	$(7a_1/16, a_1/16, 7a_1/16)$
$(3a_1/8, a_1/8, a_1/4)$	$(7a_1/16, 3a_1/16, 5a_1/16)$
$(0, a_1/4, a_1/4)$	$(a_1/16, 5a_1/16, 5a_1/16)$
$(0, 3a_1/8, 3a_1/8)$	$(a_1/16, 7a_1/16, 7a_1/16)$
$(a_1/8, a_1/4, 3a_1/8)$	$(3a_1/16, 5a_1/16, 7a_1/16)$
$(a_1/8, 3a_1/8, a_1/4)$	$(3a_1/16, 7a_1/16, 5a_1/16)$
$(a_1/4, a_1/4, a_1/4)$	$(5a_1/16, 5a_1/16, 5a_1/16)$
$(a_1/4, 3a_1/8, 3a_1/8)$	$(5a_1/16, 7a_1/16, 7a_1/16)$
$(3a_1/8, a_1/4, 3a_1/8)$	$(7a_1/16, 5a_1/16, 7a_1/16)$
$(3a_1/8, 3a_1/8, a_1/4)$	$(7a_1/16, 7a_1/16, 5a_1/16)$

Tabla 3.3: Posiciones atómicas en unidades de cristal para el B y el As en la supercelda  $2a \times 2a \times 2a$  (BAs) con 64 átomos; 32 átomos de B y 32 de As. El nuevo parámetro de red de la supercelda  $2a \times 2a \times 2a$  está representado por la letra  $a_1$  y su valor está dado en función del parámetro de red  $a$  de la celda unitaria tipo zinc blenda  $axaxa$  por la siguiente expresión:  $a_1 = 2a$ .

#### 3.2.4. $2ax2ax4a$

En la figura 3.4. se ilustra una supercelda  $2ax2ax4a$  con 128 átomos: 64 B y 64 As. Esta supercelda está conformada por 16 celdas unitarias tipo zincblenda, con 8 átomos cada una, y parámetro de red  $a$ . El nuevo parámetro de red para la supercelda  $2ax2ax4a$  es:  $a_1=2a$  y las nuevas posiciones para los 128 átomos de la nueva base se presentan en la tabla 3.4.

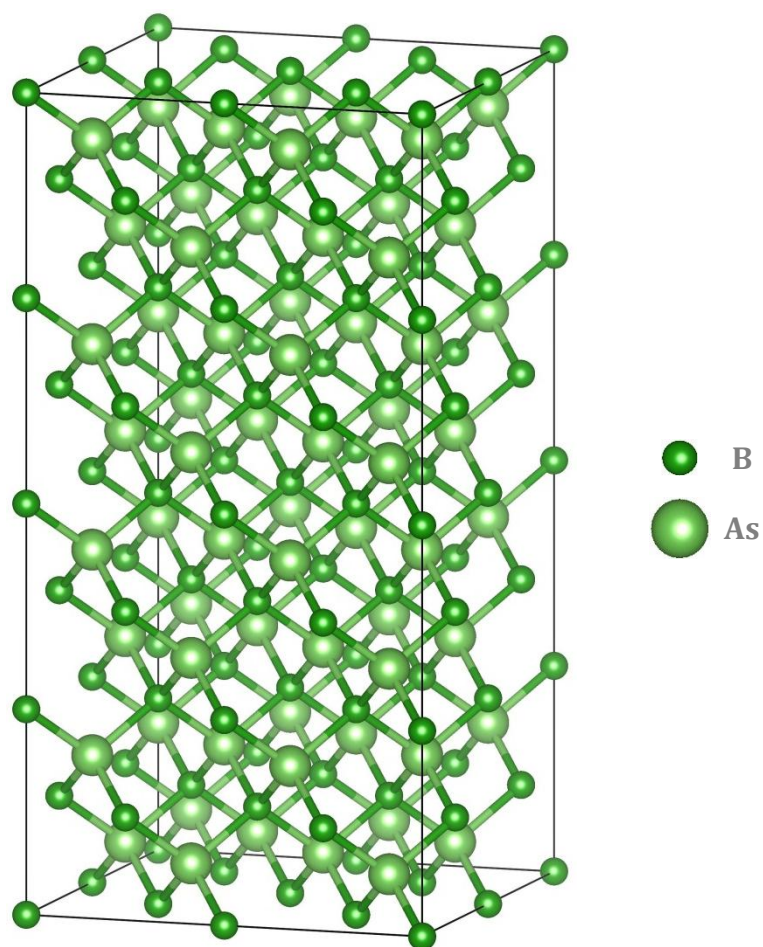


Figura 3.4: Supercelda  $2a \times 2a \times 4a$  (BAs) con 128 átomos: 64 átomos de B y 64 de As

Posiciones atómicas para el B en unidades de cristal, en la supercelda $2a \times 2a \times 4a$ (BAs).	Posiciones atómicas para el As en unidades de cristal, en la supercelda $2a \times 2a \times 4a$ (BAs).
(0, 0, 0)	$(a_1/16, a_1/16, a_1/32)$
$(0, a_1/8, a_1/16)$	$(a_1/16, 3a_1/16, 3a_1/32)$
$(a_1/8, 0, a_1/16)$	$(3a_1/16, a_1/16, 3a_1/32)$
$(a_1/8, a_1/8, 0)$	$(3a_1/16, 3a_1/16, a_1/32)$
$(a_1/4, 0, 0)$	$(5a_1/16, a_1/16, a_1/32)$
$(a_1/4, a_1/8, a_1/16)$	$(5a_1/16, 3a_1/16, 3a_1/32)$
$(3a_1/8, 0, a_1/16)$	$(7a_1/16, a_1/16, 3a_1/32)$
$(3a_1/8, a_1/8, 0)$	$(7a_1/16, 3a_1/16, a_1/32)$
$(0, a_1/4, 0)$	$(a_1/16, 5a_1/16, a_1/32)$
$(0, 3a_1/8, a_1/16)$	$(a_1/16, 7a_1/16, 3a_1/32)$
$(a_1/8, a_1/4, a_1/16)$	$(3a_1/16, 5a_1/16, 3a_1/32)$

$(a_1/8, 3a_1/8, 0)$	$(3a_1/16, 7a_1/16, a_1/32)$
$(a_1/4, a_1/4, 0)$	$(5a_1/16, 5a_1/16, a_1/32)$
$(a_1/4, 3a_1/8, a_1/16)$	$(5a_1/16, 7a_1/16, 3a_1/32)$
$(3a_1/8, a_1/4, a_1/16)$	$(7a_1/16, 5a_1/16, 3a_1/32)$
$(3a_1/8, 3a_1/8, 0)$	$(7a_1/16, 7a_1/16, a_1/32)$
$(0, 0, a_1/8)$	$(a_1/16, a_1/16, 5a_1/32)$
$(0, a_1/8, 3a_1/16)$	$(a_1/16, 3a_1/16, 7a_1/32)$
$(a_1/8, 0, 3a_1/16)$	$(3a_1/16, a_1/16, 7a_1/32)$
$(a_1/8, a_1/8, a_1/8)$	$(3a_1/16, 3a_1/16, 5a_1/32)$
$(a_1/4, 0, a_1/8)$	$(5a_1/16, a_1/16, 5a_1/32)$
$(a_1/4, a_1/8, 3a_1/16)$	$(5a_1/16, 3a_1/16, 7a_1/32)$
$(3a_1/8, 0, 3a_1/16)$	$(7a_1/16, a_1/16, 7a_1/32)$
$(3a_1/8, a_1/8, a_1/8)$	$(7a_1/16, 3a_1/16, 5a_1/32)$
$(0, a_1/4, a_1/8)$	$(a_1/16, 5a_1/16, 5a_1/32)$
$(0, 3a_1/8, 3a_1/16)$	$(a_1/16, 7a_1/16, 7a_1/32)$
$(a_1/8, a_1/4, 3a_1/16)$	$(3a_1/16, 5a_1/16, 7a_1/32)$
$(a_1/8, 3a_1/8, a_1/8)$	$(3a_1/16, 7a_1/16, 5a_1/32)$
$(a_1/4, a_1/4, a_1/8)$	$(5a_1/16, 5a_1/16, 5a_1/32)$
$(a_1/4, 3a_1/8, 3a_1/16)$	$(5a_1/16, 7a_1/16, 7a_1/32)$
$(3a_1/8, a_1/4, 3a_1/16)$	$(7a_1/16, 5a_1/16, 7a_1/32)$
$(3a_1/8, 3a_1/8, a_1/8)$	$(7a_1/16, 7a_1/16, 5a_1/32)$
$(0, 0, a_1/4)$	$(a_1/16, a_1/16, 9a_1/32)$
$(0, a_1/8, 5a_1/16)$	$(a_1/16, 3a_1/16, 11a_1/32)$
$(a_1/8, 0, 5a_1/16)$	$(3a_1/16, a_1/16, 11a_1/32)$
$(a_1/8, a_1/8, a_1/4)$	$(3a_1/16, 3a_1/16, 9a_1/32)$
$(a_1/4, 0, a_1/4)$	$(5a_1/16, a_1/16, 9a_1/32)$
$(a_1/4, a_1/8, 5a_1/16)$	$(5a_1/16, 3a_1/16, 11a_1/32)$
$(3a_1/8, 0, 5a_1/16)$	$(7a_1/16, a_1/16, 11a_1/32)$
$(3a_1/8, a_1/8, a_1/4)$	$(7a_1/16, 3a_1/16, 9a_1/32)$
$(0, a_1/4, a_1/4)$	$(a_1/16, 5a_1/16, 9a_1/32)$
$(0, 3a_1/8, 5a_1/16)$	$(a_1/16, 7a_1/16, 11a_1/32)$
$(a_1/8, a_1/4, 5a_1/16)$	$(3a_1/16, 5a_1/16, 11a_1/32)$
$(a_1/8, 3a_1/8, a_1/4)$	$(3a_1/16, 7a_1/16, 9a_1/32)$
$(a_1/4, a_1/4, a_1/4)$	$(5a_1/16, 5a_1/16, 9a_1/32)$
$(a_1/4, 3a_1/8, 5a_1/16)$	$(5a_1/16, 7a_1/16, 11a_1/32)$
$(3a_1/8, a_1/4, 5a_1/16)$	$(7a_1/16, 5a_1/16, 11a_1/32)$
$(3a_1/8, 3a_1/8, a_1/4)$	$(7a_1/16, 7a_1/16, 9a_1/32)$
$(0, 0, 3a_1/8)$	$(a_1/16, a_1/16, 13a_1/32)$

(0, $a_1/8$ , $7a_1/16$ )	( $a_1/16$ , $3a_1/16$ , $15a_1/32$ )
( $a_1/8$ , 0, $7a_1/16$ )	( $3a_1/16$ , $a_1/16$ , $15a_1/32$ )
( $a_1/8$ , $a_1/8$ , $3a_1/8$ )	( $3a_1/16$ , $3a_1/16$ , $13a_1/32$ )
( $a_1/4$ , 0, $3a_1/8$ )	( $5a_1/16$ , $a_1/16$ , $13a_1/32$ )
( $a_1/4$ , $a_1/8$ , $7a_1/16$ )	( $5a_1/16$ , $3a_1/16$ , $15a_1/32$ )
( $3a_1/8$ , 0, $7a_1/16$ )	( $7a_1/16$ , $a_1/16$ , $15a_1/32$ )
( $3a_1/8$ , $a_1/8$ , $3a_1/8$ )	( $7a_1/16$ , $3a_1/16$ , $13a_1/32$ )
(0, $a_1/4$ , $3a_1/8$ )	( $a_1/16$ , $5a_1/16$ , $13a_1/32$ )
(0, $3a_1/8$ , $7a_1/16$ )	( $a_1/16$ , $7a_1/16$ , $15a_1/32$ )
( $a_1/8$ , $a_1/4$ , $7a_1/16$ )	( $3a_1/16$ , $5a_1/16$ , $15a_1/32$ )
( $a_1/8$ , $3a_1/8$ , $3a_1/8$ )	( $3a_1/16$ , $7a_1/16$ , $13a_1/32$ )
( $a_1/4$ , $a_1/4$ , $3a_1/8$ )	( $5a_1/16$ , $5a_1/16$ , $13a_1/32$ )
( $a_1/4$ , $3a_1/8$ , $7a_1/16$ )	( $5a_1/16$ , $7a_1/16$ , $15a_1/32$ )
( $3a_1/8$ , $a_1/4$ , $7a_1/16$ )	( $7a_1/16$ , $5a_1/16$ , $15a_1/32$ )
( $3a_1/8$ , $3a_1/8$ , $3a_1/8$ )	( $7a_1/16$ , $7a_1/16$ , $13a_1/32$ )

Tabla 3.4: Posiciones atómicas en unidades de cristal para el B y el As en la supercelda  $2a \times 2a \times 4a$  (BAs) con 128 átomos; 64 átomos de B y 64 de As. El nuevo parámetro de red de la supercelda  $2a \times 2a \times 4a$  está representado por la letra  $a_1$  y su valor está dado en función del parámetro de red  $a$  de la celda unitaria tipo zinc blenda  $axaxa$  por la siguiente expresión:  $a_1 = 2a$ .

### 3.3. Dopajes

En nuestra investigación quisimos estudiar el comportamiento magnético de compuestos ternarios, por tanto, se hicieron cálculos de energía total con las posiciones relajadas en concentraciones de 25% del metal de transición cobalto (Co) en la supercelda  $2a \times 1a \times 1a$  reemplazando dos átomos de Boro ubicados en las posiciones (0, 0, 0) y (0, 0.5, 0.5) por dos átomos de Cobalto. Es así que se realizaron cálculos para los estados No Magnético (NM), Ferromagnético (FM) y Antiferromagnético (AFM). La menor energía de las tres energías calculadas anteriormente (NM, FM y AFM) determinará el estado magnético correspondiente del compuesto ternario en su estado base.

La figura 3.5. muestra la supercelda  $2a \times 1a \times 1a$  dopada con 2 átomos de Cobalto en una concentración de 25% y separados una distancia de 3,406 Å.

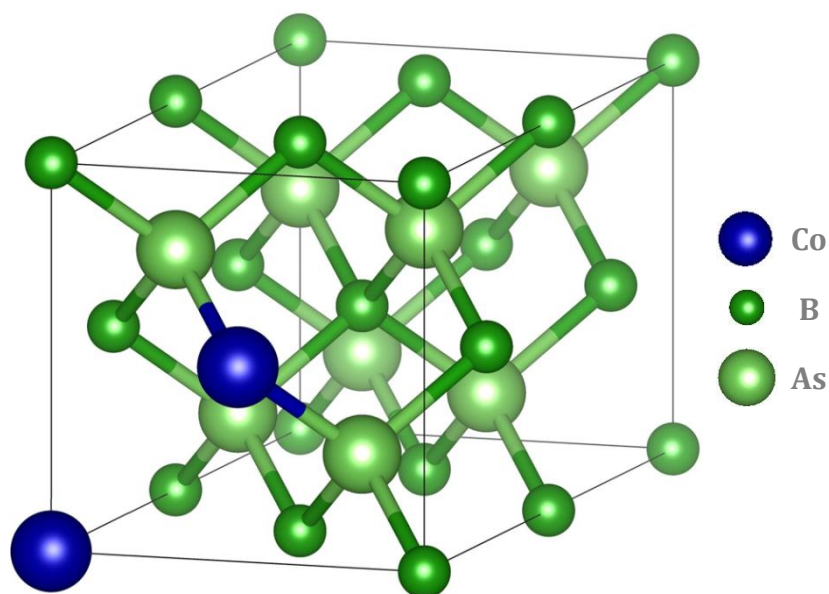


Figura 3.5: Supercelda 2ax1ax1a dopada con 2 átomos de Cobalto en una concentración de 25%

Se hicieron, también, cálculos de energía total con las posiciones relajadas en concentraciones de 12,5% del metal de transición cobalto (Co) en la supercelda 2ax2ax1a reemplazando dos átomos de Boro ubicados en las posiciones (0, 0, 0) y (0, 0.25, 0.5) por dos átomos de Cobalto. Es así que se realizaron cálculos para los estados No Magnético (NM), Ferromagnético (FM) y Antiferromagnético (AFM). La menor energía de las tres energías calculadas anteriormente (NM, FM y AFM) determinará el estado magnético correspondiente del compuesto ternario en su estado base.

La figura 3.6. muestra la supercelda 2ax2ax1a dopada con 2 átomos de Cobalto en una concentración de 12,5% y separados una distancia de 3,406 Å.

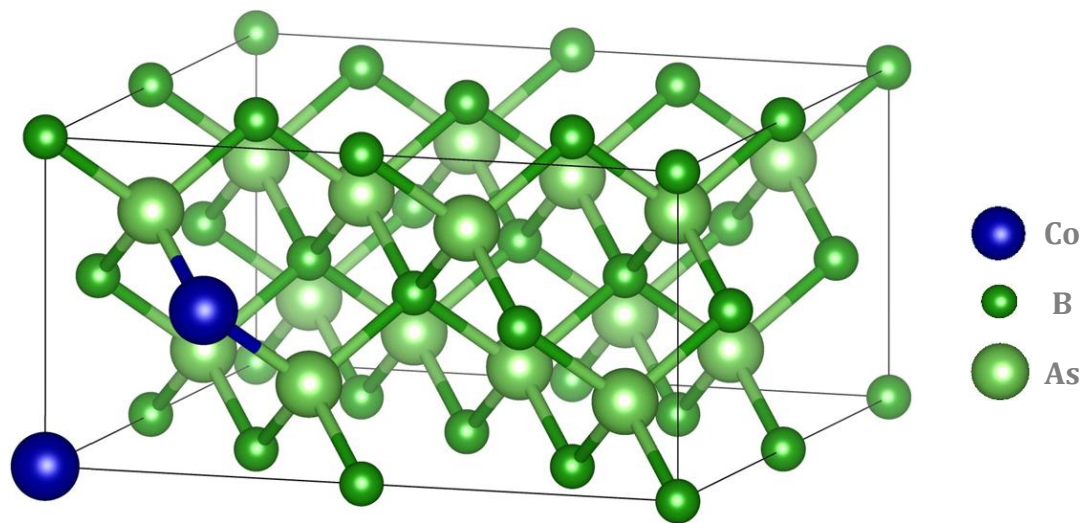


Figura 3.6: Supercelda 2ax2ax1a dopada con 2 átomos de Cobalto en una concentración de 12,5%

Se hicieron, además, cálculos de energía total con las posiciones relajadas en concentraciones de 6,25% del metal de transición cobalto (Co) en la supercelda 2ax2ax2a reemplazando dos átomos de Boro ubicados en las posiciones (0, 0, 0) y (0, 0.25, 0.25) por dos átomos de Cobalto. Es así que se realizaron cálculos para los estados No Magnético (NM), Ferromagnético (FM) y Antiferromagnético (AFM). La menor energía de las tres energías calculadas anteriormente (NM, FM y AFM) determinará el estado magnético correspondiente del compuesto ternario en su estado base.

La figura 3.7 muestra la supercelda 2ax2ax2a dopada con 2 átomos de Cobalto en una concentración de 6,25% y separados una distancia de 3,406 Å.

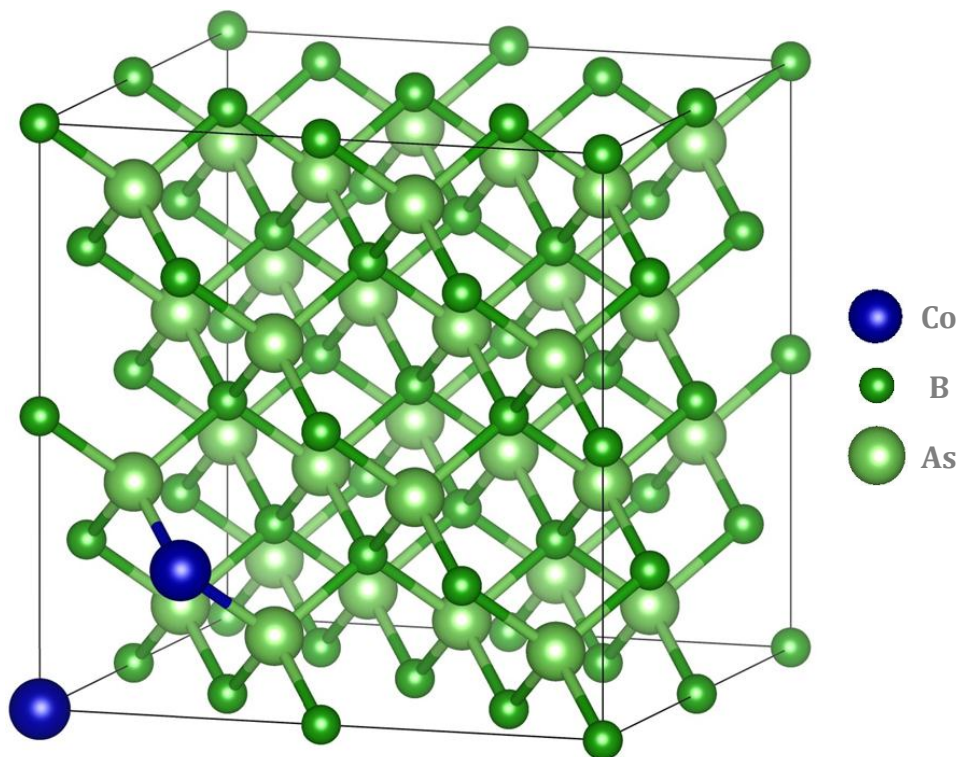


Figura 3.7: Supercelda 2ax2ax2a dopada con 2 átomos de Cobalto en una concentración de 6,25%

Por último, se hicieron cálculos de energía total con las posiciones relajadas en concentraciones de 3,125% del metal de transición cobalto (Co) en la supercelda 2ax2ax4a reemplazando dos átomos de Boro ubicados en las posiciones (0, 0, 0) y (0, 0.25, 0.125) por dos átomos de Cobalto. Es así que se realizaron cálculos para los estados No Magnético (NM), Ferromagnético (FM) y Antiferromagnético (AFM). La menor energía de las tres energías calculadas anteriormente (NM, FM y AFM) determinará el estado magnético correspondiente del compuesto ternario en su estado base.

La figura 3.8. muestra la supercelda 2ax2ax4a dopada con 2 átomos de Cobalto en una concentración de 3,125% y separados una distancia de 3,406 Å.



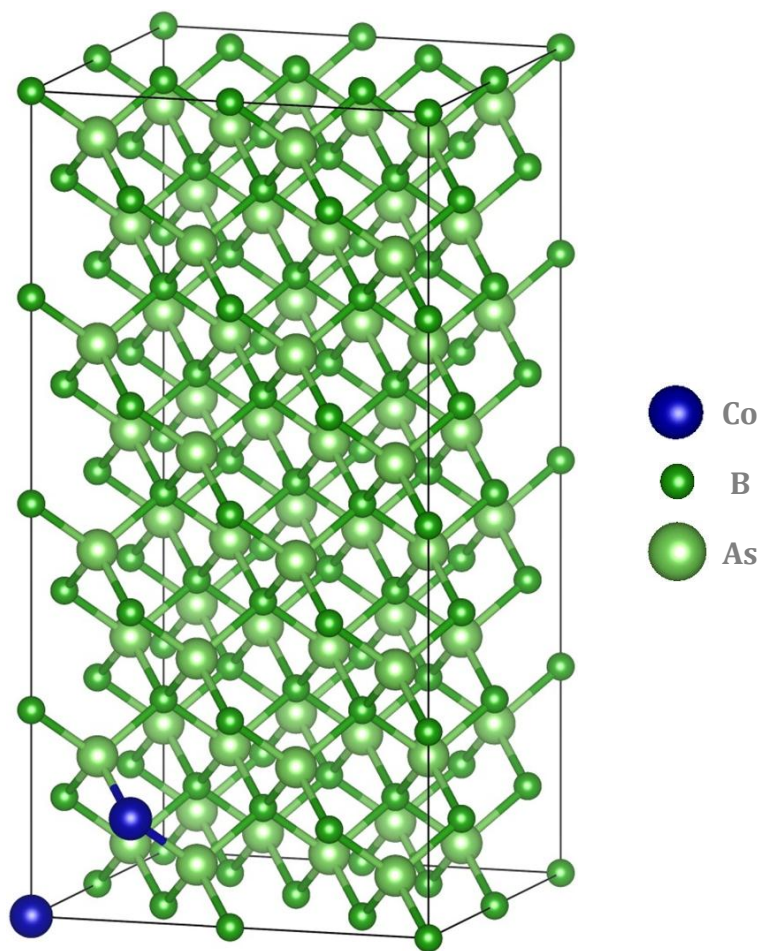


Figura 3.8: Supercelda  $2 \times 2 \times 4$ a dopada con 2 átomos de Cobalto en una concentración de 3,125%



## 4. PREDICIENDO EL $\text{Co}_x\text{B}_{1-x}\text{As}$

### 4.1. El compuesto ternario $\text{Co}_x\text{B}_{1-x}\text{As}$ para $x = 0,25$

Se hicieron cálculos de energía total con las posiciones relajadas en concentraciones de 25% del metal de transición cobalto (Co) en la supercelda  $2a \times 1a \times 1a$  reemplazando dos átomos de Boro ubicados en las posiciones (0, 0, 0) y (0, 0.5, 0.5) por dos átomos de Cobalto, para los estados ferromagnético (FM), antiferromagnético (AFM) y no magnético (NM).

Co (# de átom. por celda)	Concentración (%)	Estados	ET (eV)	MMT ( $\mu_B$ )	F (eV/Å)	$\Delta E$ (meV)
2	25	NM	-89,844501	-	0	13,422240
2	25	FM	-89,844517	0	0	13,406380
2	25	AFM	-89,857924	0	0	0

Tabla 4.1. Tabla comparativa del comportamiento magnético del compuesto  $\text{Co}_{0,25}\text{B}_{0,75}\text{As}$  en los estados no magnético (NM), ferromagnético (FM) y antiferromagnético (AFM). En ella se comparan la energía total (ET) de la supercelda en eV, el momento magnético total (MMT) en  $\mu_B$  para cada uno de los estados magnéticos mencionados anteriormente. Se presentan además la fuerza mínima obtenida en la relajación en los estados NM, FM Y AFM en electronvoltio por Angstrom y la diferencia de energía ( $\Delta E$ ) en meV para NM - AFM, FM - AFM y AFM - AFM.

En la tabla 4.1. se pueden observar los resultados obtenidos para los cálculos de energía total con las posiciones atómicas relajadas para los estados NM, FM y AFM del compuesto  $\text{Co}_{0,25}\text{B}_{0,75}\text{As}$ .

Las diferencias de energías obtenidas ( $\Delta E$ ) para las configuraciones NM, FM y AFM se muestran en la tabla 4.1. Se observa que la energía total más baja corresponde al estado base antiferromagnético (AFM). Valores negativos de  $\Delta E$  ( $\Delta E = E_{\text{NM}} - E_{\text{AFM}}$  ó  $\Delta E = E_{\text{FM}} - E_{\text{AFM}}$ ) significa que el estado base es NM o FM; y valores positivos, que el estado base es AFM. Si  $\Delta E$  está próximo a cero, significa que el paramagnetismo es el estado base para el compuesto dopado. En la tabla 4.1. se observa que  $\Delta E$  es positivo, lo cual indica, que el estado base del compuesto  $\text{Co}_{0,25}\text{B}_{0,75}\text{As}$  es AFM como ya se había expresado al comienzo del párrafo.

A fin de estudiar la contribución atómica al ferromagnetismo en el semiconductor magnético, se ha calculado la densidad de estados total y parcial para el compuesto  $\text{Co}_{0,25}\text{B}_{0,75}\text{As}$  en el estado AFM, como se muestra en la figura 4.1.

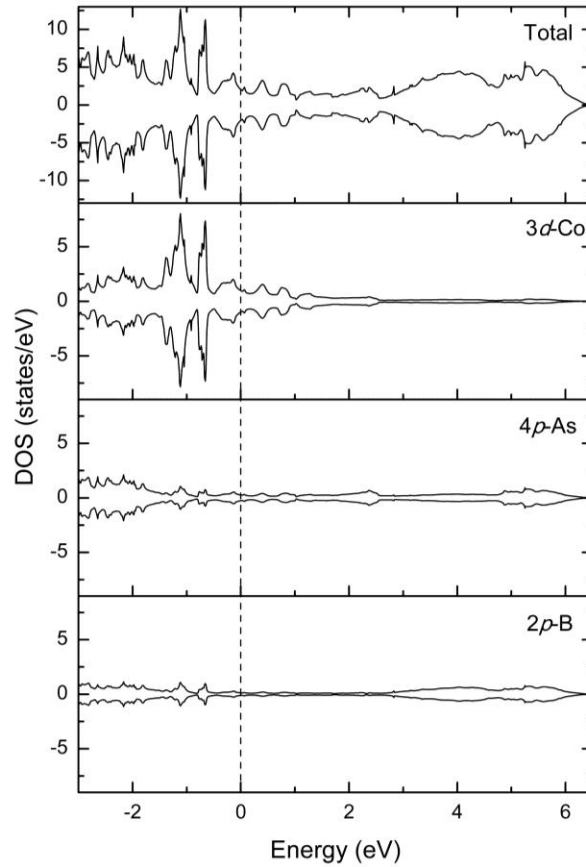


Figura 4.1: Densidad de estados total y parcial del compuesto  $\text{Co}_{0,25}\text{B}_{0,75}\text{As}$  en el estado AFM. Las líneas no continuas indican el nivel de Fermi. El cero de la energía se ha colocado en el nivel de Fermi. Los valores de los estados positivos (negativos) corresponden a los componentes de espín mayoritarios (minoritarios).

Para la densidad total de estados se observa una simetría entre los estados de espín mayoritarios y minoritarios, por tanto, el estado base del compuesto  $\text{Co}_{0,25}\text{B}_{0,75}\text{As}$  presenta magnetización total cero. Se observa además en las gráficas de DOS, total y parcial, que orbitales 3d-Co, 4p-As y 2p-B se introducen en la brecha de energía del semiconductor BAs, cortando el nivel de Fermi, lo cual indica que el material es metálico.

Para la densidad de estados, en la polarización de espín mayoritario, se observa una región cerca y debajo del nivel de Fermi, la cual se debe principalmente a los electrones 3d-Co y a los estados 4p-As y de manera un poco más insignificante a 2p-B. Una contribución casi idéntica de estados, debajo y cerca del nivel de Fermi, se presenta en la polarización de espín minoritario de la densidad total de estados.

Con respecto a la densidad parcial de estados perteneciente a los orbitales 3d-Co, se observan dos picos altos cerca y debajo del nivel de Fermi ( $\sim -0,6$  eV y  $-1$  eV) en la polarización de espín tanto mayoritario como minoritario, lo cual indica estados localizados en esta región. Estos dos picos se sobrelapan con otros dos de mucha menor altura, correspondiente a los orbitales 2p-As y 2p-B. Además, en la densidad parcial de estados de espín tanto mayoritario como minoritario para el orbital 3d-Co, se observan por encima y muy próximos al nivel de Fermi dos pequeños picos.

En general, se observa alrededor del nivel de Fermi un fuerte sobrelapamiento entre los estados de los orbitales, lo cual revela una considerable hibridación atómica entre los orbitales del átomo dopante y los estados de sus vecinos más próximos. Los anteriores resultados y este tipo hibridación p-d podrían establecer el carácter antiferromagnético en el compuesto  $\text{Co}_{0,25}\text{B}_{0,75}\text{As}$ .

#### **4.2. El compuesto ternario $\text{Co}_x\text{B}_{1-x}\text{As}$ para $x = 0,125$**

Además se hicieron cálculos de energía total con las posiciones relajadas en concentraciones de 12,5% del metal de transición cobalto (Co) en la supercelda  $2a \times 2a \times 1a$  reemplazando dos átomos de Boro ubicados en las posiciones (0, 0, 0) y (0, 0.25, 0.5) por dos átomos de Cobalto, para los estados ferromagnético (FM), antiferromagnético (AFM) y no magnético (NM).

<b>Co</b> (# de átom. por celda)	<b>Concentración</b> (%)	<b>Estados</b>	<b>ET</b> (eV)	<b>MMT</b> ( $\mu_B$ )	<b>F</b> (eV/Å)	<b><math>\Delta E</math></b> (meV)
2	12,5	NM	-180,47596	-	0	4,986280
2	12,5	FM	-180,46746	0,725	0	13,490070
2	12,5	AFM	-180,48095	0,008	0,002441	0

Tabla 4.2. Tabla comparativa del comportamiento magnético del compuesto  $\text{Co}_{0,125}\text{B}_{0,875}\text{As}$  en los estados no magnético (NM), ferromagnético (FM) y antiferromagnético (AFM). En ella se comparan la energía total (ET) de la supercelda en eV, el momento magnético total (MMT) en  $\mu_B$  para cada uno de los estados magnéticos mencionados anteriormente. Se presentan además la fuerza mínima obtenida en la relajación en los estados NM, FM Y AFM en electronvoltio por Angstrom y la diferencia de energía ( $\Delta E$ ) en meV para NM - AFM, FM - AFM y AFM - AFM.

En la tabla 4.2. se pueden observar los resultados obtenidos para los cálculos de energía total con las posiciones atómicas relajadas para los estados NM, FM y AFM del compuesto  $\text{Co}_{0,125}\text{B}_{0,875}\text{As}$ .

Las diferencias de energías obtenidas ( $\Delta E$ ) para las configuraciones NM, FM y AFM se muestran en la tabla 4.2. Se observa que la energía total más baja corresponde al estado base antiferromagnético (AFM). Valores negativos de  $\Delta E$  ( $\Delta E = E_{\text{NM}} - E_{\text{AFM}}$  ó  $\Delta E = E_{\text{FM}} - E_{\text{AFM}}$ ) significa que el estado base es NM o FM; y valores positivos, que el estado base es AFM. Si  $\Delta E$  está próximo a cero, significa que el paramagnetismo es el estado base para el compuesto dopado. En la tabla 4.2. se observa que  $\Delta E$  es positivo, lo cual indica, que el estado base del compuesto  $\text{Co}_{0,125}\text{B}_{0,875}\text{As}$  es AFM como ya se había expresado al comienzo del párrafo.

A fin de estudiar la contribución atómica al ferromagnetismo en el semiconductor magnético, se ha calculado la densidad de estados total y parcial para el compuesto  $\text{Co}_{0,125}\text{B}_{0,875}\text{As}$  en el estado AFM, como se muestra en la figura 4.2.

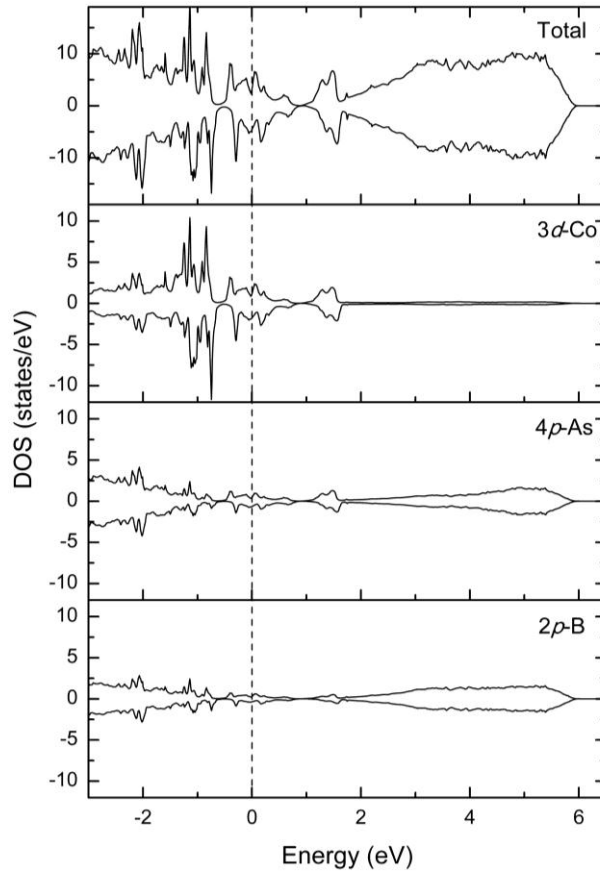


Figura 4.2: Densidad de estados total y parcial del compuesto  $\text{Co}_{0.125}\text{B}_{0.875}\text{As}$  en el estado AFM. Las líneas no continuas indican el nivel de Fermi. El cero de la energía se ha colocado en el nivel de Fermi. Los valores de los estados positivos (negativos) corresponden a los componentes de espín mayoritarios (minoritarios).

Para la densidad total de estados se observa una muy cercana simetría entre los estados de espín mayoritarios y minoritarios, por tanto, el estado base del compuesto  $\text{Co}_{0.125}\text{B}_{0.875}\text{As}$  presenta magnetización total cero. Se observa además en las gráficas de DOS, total y parcial, que orbitales 3d-Co, 4p-As y 2p-B se introducen en la brecha de energía del semiconductor BAs, cortando el nivel de Fermi, lo cual indica que el material es metálico.

Muy similar a lo que sucedió en la concentración 25%, para la densidad de estados, en la polarización de espín mayoritario, se observa una región cerca y debajo del nivel de Fermi, la cual se debe principalmente a los electrones 3d-Co y a los estados 4p-As y de manera un poco más insignificante a 2p-B. Una contribución casi idéntica de estados, debajo y cerca del nivel de Fermi, se presenta en la polarización de espín minoritario de la densidad total de estados.

Con respecto a la densidad parcial de estados perteneciente a los orbitales 3d-Co, se observan dos picos pequeños cerca y debajo del nivel de Fermi ( $\sim -0,3$  eV y  $-0,5$  eV) en la polarización de espín tanto mayoritario como minoritario, lo cual indica estados localizados en esta región. Estos dos picos se sobrelapan con otros dos de mucha menor altura, correspondiente a los orbitales 2p-As y 2p-B. Además, en la densidad parcial de estados de espín tanto mayoritario como minoritario para el orbital 3d-Co, se observan por encima y muy próximos al nivel de Fermi cuatro pequeños picos.

En general, se observa alrededor del nivel de Fermi un fuerte sobrelapamiento entre los estados de los orbitales, lo cual revela una considerable hibridación atómica entre los orbitales del átomo dopante y los estados de sus vecinos más próximos. Los anteriores resultados y este tipo hibridación p-d podrían establecer el carácter antiferromagnético en el compuesto  $\text{Co}_{0,125}\text{B}_{0,875}\text{As}$ .

#### 4.3. El compuesto ternario $\text{Co}_x\text{B}_{1-x}\text{As}$ para $x = 0,0625$

También se hicieron cálculos de energía total con las posiciones relajadas en concentraciones de 6,25% del metal de transición cobalto (Co) en la supercelda  $2a \times 2a \times 2a$  reemplazando dos átomos de Boro ubicados en las posiciones (0, 0, 0) y (0, 0.25, 0.25) por dos átomos de Cobalto, para los estados ferromagnético (FM), antiferromagnético (AFM) y no magnético (NM).

Co (# de átom. por celda)	Concentración (%)	Estados	ET (eV)	MMT ( $\mu_B$ )	F (eV/Ångst)	$\Delta E$ (meV)
2	6,25	NM	-362,51251	-	0,051669	0,639650
2	6,25	FM	-362,51250	0	0,053051	0,649820
2	6,25	AFM	-362,51315	0	0,050139	0

Tabla 4.3. Tabla comparativa del comportamiento magnético del compuesto  $\text{Co}_{0,0625}\text{B}_{0,9375}\text{As}$  en los estados no magnético (NM), ferromagnético (FM) y antiferromagnético (AFM). En ella se comparan la energía total (ET) de la supercelda en eV, el momento magnético total (MMT) en  $\mu_B$  para cada uno de los estados magnéticos mencionados anteriormente. Se presenta además la fuerza mínima obtenida en la relajación en los estados NM, FM Y AFM en electronvoltio por Ångstrom y la diferencia de energía ( $\Delta E$ ) en meV para NM - AFM, FM - AFM y AFM - AFM.

En la tabla 4.3. se pueden observar los resultados obtenidos para los cálculos de energía total con las posiciones atómicas relajadas para los estados NM, FM y AFM del compuesto  $\text{Co}_{0,0625}\text{B}_{0,9375}\text{As}$ .

Las diferencias de energías obtenidas ( $\Delta E$ ) para las configuraciones NM, FM y AFM se muestran en la tabla 4.3. Se observa que la energía total más baja corresponde al estado base antiferromagnético (AFM). Valores negativos de  $\Delta E$  ( $\Delta E = E_{NM} - E_{AFM}$  ó  $\Delta E = E_{FM} - E_{AFM}$ ) significa que el estado base es NM o FM; y valores positivos, que el estado base es AFM. Si  $\Delta E$  está próximo a cero, significa que el paramagnetismo es el estado base para el compuesto dopado. En la tabla 4.3. se observa que  $\Delta E$  es positivo, lo cual indica, que el estado base del compuesto  $\text{Co}_{0,0625}\text{B}_{0,9375}\text{As}$  es AFM como ya se había expresado al comienzo del párrafo.

A fin de estudiar la contribución atómica al ferromagnetismo en el semiconductor magnético, se ha calculado la densidad de estados total y parcial para el compuesto  $\text{Co}_{0,0625}\text{B}_{0,9375}\text{As}$  en el estado AFM, como se muestra en la figura 4.3.

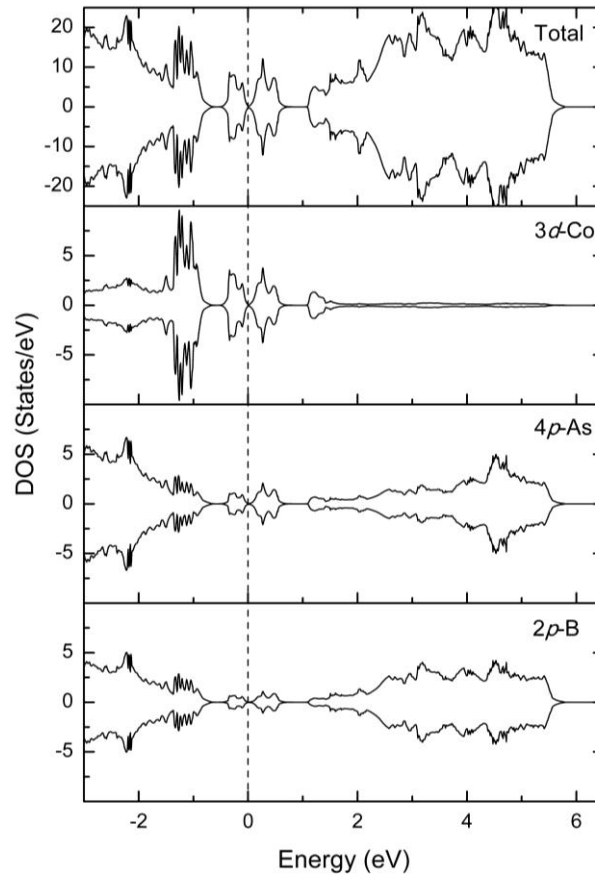


Figura 4.3: Densidad de estados total y parcial del compuesto  $\text{Co}_{0,0625}\text{B}_{0,9375}\text{As}$  en el estado AFM. Las líneas no continuas indican el nivel de Fermi. El cero de la energía se ha colocado en el nivel de Fermi. Los valores de los estados positivos (negativos) corresponden a los componentes de espín mayoritarios (minoritarios).

Para la densidad total de estados se observa una simetría entre los estados de espín mayoritarios y minoritarios, por tanto, el estado base del compuesto  $\text{Co}_{0,0625}\text{B}_{0,9375}\text{As}$  presenta magnetización total cero. Se observa además en las gráficas de DOS, total y parcial, que los orbitales 3d-Co, 4p-As y 2p-B describen una superposición muy pequeña entre la parte inferior de la banda de conducción y la parte superior de la banda de valencia. Esto es característico de los semimetales que no tienen banda prohibida y una densidad insignificante de estados en el nivel de Fermi.

Para la densidad de estados, en la polarización de espín mayoritario, se observa una región cerca y debajo del nivel de Fermi, la cual se debe principalmente a los electrones 3d-Co y, de manera un poco más insignificante, a los estados 4p-As y 2p-B. Una contribución casi idéntica de estados, debajo y cerca del nivel de Fermi, se presenta en la polarización de espín minoritario de la densidad total de estados.

Con respecto a la densidad parcial de estados perteneciente a los orbitales 3d-Co, se observa una región altamente densa debajo del nivel de Fermi (entre  $\sim -1,4$  eV y  $-1$  eV) en la polarización de espín tanto mayoritario como minoritario, lo cual indica estados localizados en esta región. Esta región se sobrelapa con otras dos menos densas correspondientes a los orbitales 2p-As y 2p-B. Además, como en anteriores concentraciones, en la densidad parcial de estados de espín tanto mayoritario como minoritario para el orbital 3d-Co, se observan por encima y muy próximos al nivel de Fermi dos pequeños picos.

En general, se observa alrededor del nivel de Fermi un fuerte sobrelapamiento entre los estados de los orbitales, lo cual revela una considerable hibridación atómica entre los orbitales del átomo dopante y los estados de sus vecinos más próximos. Los anteriores resultados y este tipo hibridación p-d podrían establecer el carácter antiferromagnético en el compuesto  $\text{Co}_{0,0625}\text{B}_{0,9375}\text{As}$ .

#### **4.4. El compuesto ternario $\text{Co}_x\text{B}_{1-x}\text{As}$ para $x = 0,03125$**

Por último, se hicieron cálculos de energía total con las posiciones relajadas en concentraciones de 3,125% del metal de transición cobalto (Co) en la supercelda  $4a \times 2a \times 2a$  reemplazando dos átomos de Boro ubicados en las posiciones (0, 0, 0) y (0.5, 0, 0) por dos átomos de Cobalto, para los estados ferromagnético (FM), antiferromagnético (AFM) y no magnético (NM).



Co (# de átom. por celda)	Concentración (%)	Estados	ET (eV)	MMT ( $\mu_B$ )	F (eV/Å)	$\Delta E$ (meV)
2	3,125	NM	-727,80231295	-	0,012076	0,004230
2	3,125	FM	-727,80230861	0	0,010781	0,008570
2	3,125	AFM	-727,80231718	0	0,010938	0

Tabla 4.4: Tabla comparativa del comportamiento magnético del compuesto  $\text{Co}_{0,03125}\text{B}_{0,96875}\text{As}$  en los estados no magnético (NM), ferromagnético (FM) y antiferromagnético (AFM). En ella se comparan la energía total (ET) de la supercelda en eV, el momento magnético total (MMT) en  $\mu_B$  para cada uno de los estados magnéticos mencionados anteriormente. Se presentan además la fuerza mínima obtenida en la relajación en los estados NM, FM Y AFM en electronvoltio por Ångström y la diferencia de energía ( $\Delta E$ ) en meV para NM - AFM, FM - AFM y AFM - AFM.

En la tabla 4.4. se pueden observar los resultados obtenidos para los cálculos de energía total con las posiciones atómicas relajadas para los estados NM, FM y AFM del compuesto  $\text{Co}_{0,03125}\text{B}_{0,96875}\text{As}$ .

Las diferencias de energías obtenidas ( $\Delta E$ ) para las configuraciones NM, FM y AFM se muestran en la tabla 4.4. Se observa que la energía total más baja corresponde al estado base antiferromagnético (AFM). Valores negativos de  $\Delta E$  ( $\Delta E = E_{\text{NM}} - E_{\text{AFM}}$  ó  $\Delta E = E_{\text{FM}} - E_{\text{AFM}}$ ) significa que el estado base es NM o FM; y valores positivos, que el estado base es AFM. Si  $\Delta E$  está próximo a cero, significa que el paramagnetismo es el estado base para el compuesto dopado. En la tabla 4.4. se observa que  $\Delta E$  tiende a cero, lo cual indica, que el estado base del compuesto  $\text{Co}_{0,03125}\text{B}_{0,96875}\text{As}$  es paramagnético.

A fin de estudiar la contribución atómica al ferromagnetismo en el semiconductor magnético, se ha calculado la densidad de estados total y parcial para el compuesto  $\text{Co}_{0,03125}\text{B}_{0,96875}\text{As}$  en el estado AFM, como se muestra en la figura 4.4.

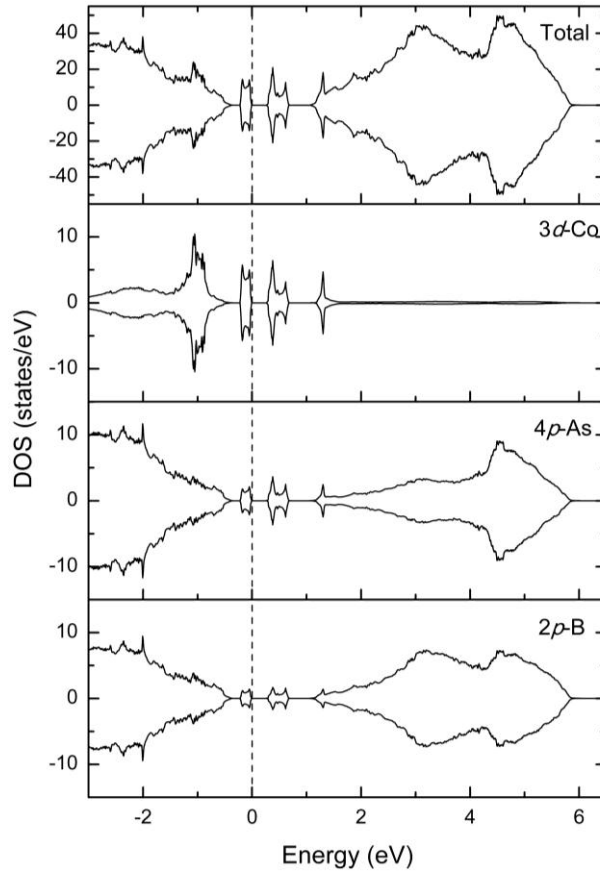


Figura 4.4: Densidad de estados total y parcial del compuesto  $\text{Co}_{0.03125}\text{B}_{0.96875}\text{As}$  en el estado AFM. Las líneas no continuas indican el nivel de Fermi. El cero de la energía se ha colocado en el nivel de Fermi. Los valores de los estados positivos (negativos) corresponden a los componentes de espín mayoritarios (minoritarios).

Para la densidad total de estados se observa una simetría entre los estados de espín mayoritarios y minoritarios, por tanto, el estado base del compuesto  $\text{Co}_{0.03125}\text{B}_{0.96875}\text{As}$  presenta magnetización total cero. Se observa además en las gráficas de DOS, total y parcial, que orbitales 3d-Co, 4p-As y 2p-B no se introducen en la brecha de energía del semiconductor BAs, es decir, no cortan el nivel de Fermi. Es así que se mantiene el comportamiento del material como semiconductor. La densidad de estados revela que es un semiconductor de tipo p, como se esperaría al estar dopado por cobalto y ver que existe una región muy cercana y por debajo del nivel de Fermi sin superarlo.

Dicha región cerca y debajo del nivel de Fermi, se debe principalmente a los electrones 3d-Co y de manera un poco más insignificante a los estados 4p-As y 2p-B. Una contribución casi idéntica de estados, debajo y cerca del nivel de Fermi, se presenta en la polarización de espín minoritario de la densidad total de estados.

Con respecto a la densidad parcial de estados perteneciente a los orbitales 3d-Co, se observan un par de regiones densas debajo del nivel de Fermi (entre  $\sim -1$  eV y  $-0,2$  eV) en la polarización de espín tanto mayoritario como minoritario, lo cual indica estados localizados en esta región. Estas regiones se sobrelapan con otras dos menos densas correspondientes a los orbitales 2p-As y 2p-B. Además, en la densidad parcial de estados de espín tanto mayoritario como minoritario para el orbital 3d-Co, se observan por encima y muy próximos al nivel de Fermi dos pequeños picos en una primera región y otro pico en una segunda región más separada del nivel de Fermi.

En general, se observa alrededor del nivel de Fermi un fuerte sobrelapamiento entre los estados de los orbitales, lo cual revela una considerable hibridación atómica entre los orbitales del átomo dopante y los estados de sus vecinos más próximos. Los anteriores resultados y este tipo hibridación p-d podrían establecer el carácter paramagnético en el compuesto  $\text{Co}_{0,03125}\text{B}_{0,96875}\text{As}$ .

En la figura 4.5. se presenta la diferencia de energía total entre los estados FM y AFM versus la concentración x del compuesto  $\text{Co}_x\text{B}_{1-x}\text{As}$ , para concentraciones de 3.125%, 6.25%, 12.5% y 25% (tablas).

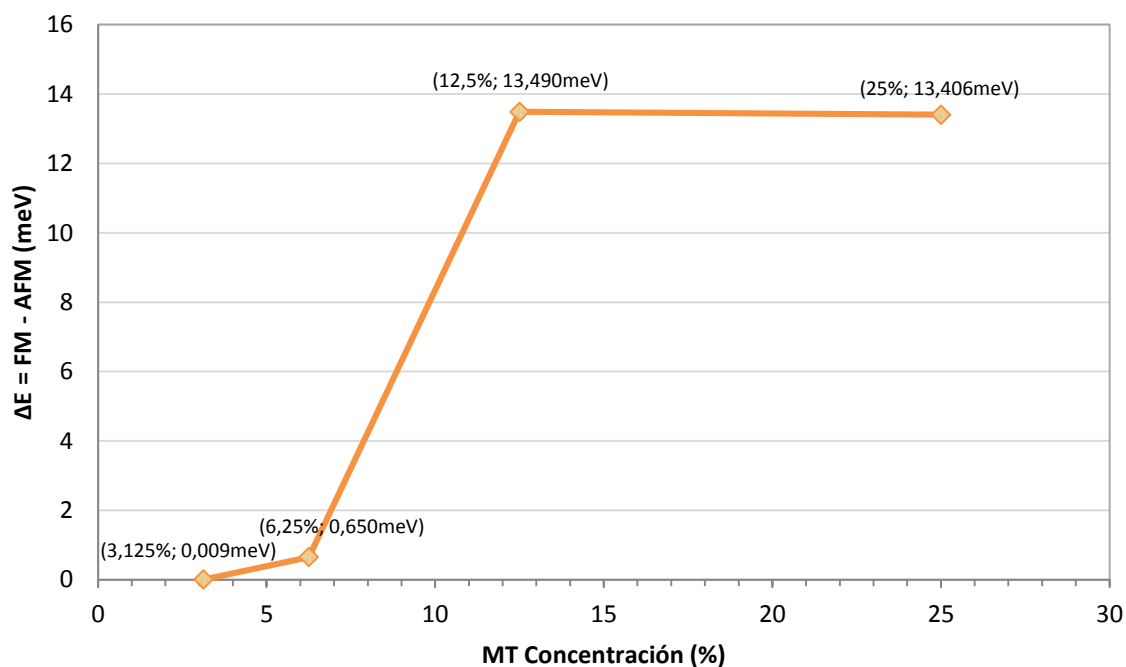


Figura 4.5: Diferencia de energía total entre los estados FM y AFM versus la concentración x del compuesto  $\text{Co}_x\text{B}_{1-x}\text{As}$ , para concentraciones del 3.125%, 6.25%, 12.5% y 25%.

En ella se observa que al aumentar la concentración inicial de cobalto, desde 3.125% hasta 25% pasando por 6.25% y casi que estabilizándose en 12.5%, la diferencia entre los estados FM y AFM se hace más positiva, lo cual indica que el material se hace más antiferromagnético.

Los resultados obtenidos en el presente trabajo con respecto a la sustitución de átomos de boro por el metal de transición 3d-Co en el semiconductor BAs, en concentraciones de 3.125%, 6.25%, 12.5% y 25%, muestran que el estado base para el compuesto resultante es AFM con magnetización total cero.

El metal de transición 3d-Co ordena AFM al semiconductor BAs y dependiendo de su concentración hace que este cambie su naturaleza semiconductor por una metálica o semimetálica. Lo cual está relacionado con la contribución de estados en el nivel de Fermi. Los resultados obtenidos no recomiendan al Co como metal de transición dopante en el semiconductor BAs para la producción de diluidos magnéticos. Sin embargo, estos pueden ser importantes para obtener polarización de espín en el estado AFM. Estudios teóricos recientes, utilizando la teoría de espín del funcional de densidad (SDFT: Spin Density Functional Theory), han conseguido estados AFM altamente polarizados, al dopar doblemente un compuesto semiconductor con dos átomos metales de transición diferentes. Estos átomos dopantes A y B producen estados magnéticos FM y AFM respectivamente, al doparlos individualmente en el semiconductor primario [72].

Por último, cabe resaltar que el presente es un estudio totalmente nuevo. Se han realizado otros estudios de dopaje con metales de transición en otros compuestos, por ejemplo, se ha dopado con Cobalto el AlN observándose que la concentración creciente de Co induce el estrechamiento de banda prohibida y que el sistema AlN con un 12.5% de concentración del Co siempre es antiferromagnético [73]. También, por ejemplo, se ha estudiado por primeros principios el dopaje con Mn del GaAs prediciendo el estado base, con su momento magnético de 4.5  $\mu\text{B}$  y el intercambio p-d en excelente acuerdo con resultados experimentales [74]. Otro estudio *ab-initio* del GaAs y del GaP dopado con metales de transición 3d encontró que el estado ferromagnético (FM) se alcanza solo con V, Cr y Mn, mas no con el Fe, Co y Ni [75]. Resalto también, como ejemplo final, un estudio sobre las propiedades electrónicas y magnéticas del GaN dopado con metales de transición 3d en el cual se observa que los GaN dopados con V, Cr y Mn definitivamente no son candidatos a semiconductores magnéticos diluidos (DMS), los dopados con Fe y Ni no podrían usarse para materiales DMS a menos que se introduzcan dopantes adicionales, y los dopados con Co y Cu son los candidatos más probables para materiales DMS [76].

## A MANERA DE CONCLUSIÓN: LA REVOLUCIÓN

En el presente trabajo de Tesis tuvimos como objetivo fundamental realizar una investigación sistemática del dopaje del compuesto BAs con átomos del metal de transición 3d cobalto en diferentes niveles de dilución (3.125%, 6.25%, 12.5% y 25%), para predecir las propiedades estructurales, electrónicas y magnéticas en función de la concentración. Esto, como se decía en la introducción, tiene sentido porque apuntamos a que los resultados son de interés para potenciales aplicaciones de los compuestos de BAs dopados en el diseño y desarrollo de nuevos dispositivos para diversos usos tecnológicos. A continuación, se resumen y analizan los principales resultados obtenidos.

Cuando se sustituyen dos átomos del metal de transición 3d-Co en el semiconductor BAs en la supercelda  $2 \times 1 \times 1$ a, se genera, debido a la impureza, una concentración del 25%, observándose que el semiconductor BAs cambia a antiferromagnético con una naturaleza metálica para  $\text{Co}_{0.25}\text{B}_{0.75}\text{As}$ .

De manera un poco similar, cuando se sustituyen dos átomos del metal de transición 3d-Co en el semiconductor BAs en la supercelda  $2 \times 2 \times 1$ a, se genera, debido a la impureza, una concentración del 12.5%, observándose, al igual que para una concentración del 25%, que el estado base semiconductor del BAs, cambia a uno metálico antiferromagnético cuando, debido al dopaje, el compuesto es  $\text{Co}_{0.125}\text{B}_{0.875}\text{As}$ .

Ahora, por otro lado, cuando se sustituyen dos átomos del metal de transición 3d-Co en el semiconductor BAs en la supercelda  $2 \times 2 \times 2$ a, con una concentración del 6.25%, se observa un cambio del estado base semiconductor del BAs a una nueva naturaleza semimetálica antiferromagnética para el compuesto  $\text{Co}_{0.0625}\text{B}_{0.9375}\text{As}$ .

Por último, al sustituir los dos átomos del metal de transición 3d-Co en el semiconductor BAs en la supercelda  $4 \times 2 \times 2$ a, con una concentración del 3.125% se observa que se conserva la naturaleza semiconductor para  $\text{Co}_{0.03125}\text{B}_{0.96875}\text{As}$ . Y, en este caso, el estado base del compuesto es paramagnético.

En general, los resultados obtenidos no recomiendan al Co como metal de transición dopante en el semiconductor BAs para la producción de diluidos magnéticos. Sin embargo, estos resultados pueden ser importantes para obtener polarización de espín en el estado AFM, al doparlo simultáneamente con otro metal de transición que

produzca un estado FM en el semiconductor BAs. Por tanto, una de las perspectivas de este estudio para un trabajo posterior, es realizar un estudio con dopaje doble, conocido como codopaje, del semiconductor BAs con el metal de transición Co u otros metales de transición, con el fin de buscar nuevos semiconductores diluidos magnéticos con estados AFM y alta polarización de espín.

De todas maneras, se sigue avanzando en el campo de la espintrónica antiferromagnética que también se puede ver desde las perspectivas generales del transporte de espín, las texturas y las dinámicas magnéticas, y la investigación de materiales. No son pocos los estudios ni los materiales como el de la presente investigación que se validan para avanzar en dicho campo [77].

Asimismo, y con respecto a la naturaleza magnética de los compuestos  $\text{Co}_x\text{B}_{1-x}\text{As}$ , se encuentra una clara tendencia en la interacción magnética al aumentar la concentración en el metal de transición dopante. Es así que se percibe un claro incremento en el estado AFM para los compuestos. En fin, se observa que al dopar el semiconductor BAs con el metal de transición 3d-Co, se puede inducir antiferromagnetismo.

Y, pues bien, por supuesto que se espera que los resultados de este estudio, presenten nuevos conocimientos acerca de las propiedades del compuesto estudiado. Lo realmente importante es que se ha avanzado un paso más en lo que ya se nombraba en la introducción de la presente Tesis, se ha avanzado en ese comienzo de una verdadera revolución, la de los Nuevos Materiales.

## BIBLIOGRAFÍA

- [1] W. González, H. Mancini. Ciencia de los materiales. Grupo Planeta (GBS) (2003)
- [2] C. Mijangos, J. S. Moya, Nuevos materiales en la sociedad del siglo XXI. (2005) CSIC. 978-84-00-08453-0
- [3] R. Ahmed, S. Javad, H. Akbarzadeh, M. Ahmed, F. Aleem, Comput. Mater. Sci. 39 (2007) 580.
- [4] M. Ferhat, A. Zaoui, M. Certier, H. Aourag, Physica B 252 (1998) 229.
- [5] M.P. Surh, S.G. Louie, M.L. Cohen, Phys. Rev. B 43 (1991) 9126.
- [6] C. Prasad, M. Sahay, Phys. Status Solidi B 154 (1989) 201.
- [7] R.M. Wentzcovitch, M.L. Cohen, P.K. Lam, Phys. Rev. B 36 (1987) 6058.
- [8] T.L. Chu, A.E. Hyslop, J. Appl. Phys. 43 (1972) 276.
- [9] I. Vurgaftman, J.R. Meyer, L.R. Ram-Mohan, J. Appl. Phys. 89 (11) (2001) 5815.
- [10] S.-H. Wei, A. Zunger, Phys. Rev. B 39 (1989) 3279.
- [11] J.L. Martins, A. Zunger, Phys. Rev. B 30 (1984) 6217.
- [12] G.B. Stringfellow, G.S. Chen, J. Vac. Sci. Technol. B 9 (4) (1991) 2182.
- [13] J. A. Gupta, R. Knobel, N. Samarth, D. D. Awschalom. 2001b. Science 292, 2458.
- [14] E. A. Harty, Characteristics and Applications of Selenium Rectifier Cells, Elee. Eng., Oct., 1943.
- [15] M. Quillec, Materials for Optoelectronics (Kluwer Academic Publ., Boston, 1996).
- [16] P. E. Blochl, Projector augmented-wave method, Phys. Rev. B 50 (1994) 17953.
- [17] P.A.M. Dirac (1958). The Principles of Quantum Mechanics (en inglés) (4ª edición). Oxford University Press.

- [18] P.A.M. Dirac (1929). «Quantum Mechanics of Many-Electron Systems». Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character (en inglés) 123 (792). pp. 714-733.
- [19] L.H. Thomas, (1927). «The calculation of atomic fields». Proc. Cambridge Phil. Soc. 23 (5): 542-548.
- [20] E. Fermi, (1927). «Un Metodo Statistico per la Determinazione di alcune Prioprietà dell'Atomo». Rend. Accad. Naz. Lincei 6: 602-607.
- [21] P. A. M. Dirac, (1 February 1928). "The Quantum Theory of the Electron". Proceedings of the Royal Society of London A. 117 (778): 610-24.
- [22] C.F. von Weizsäcker (1935) Zur Theorie der Kernmassen (On the theory of nuclear masses); in: Zeitschrift für Physik (Journal of Physics) 96: pages 431-458
- [23] J. Kohano. Electronic Structure Calculations for Solids and Molecules: Theory and Computational Methods. Cambridge University Press, 2006.
- [24] P. Hohenberg y W. Kohn, Phys. Rev. B 136, 864 (1964).
- [25] C. J. Cramer. Essentials of Computational Chemistry. Second Edition. Editorial Jonh Wiley & Sons. 2002.
- [26] W. Konh. Electronic Structure of Matter -Wave functions and Density Functionals. Nobel Lecture (1999)
- [27] K. I. Ramachandran, G. Deepa and K. Namboori. Computational Chemistry and Molecular Modeling. Principles and Applications. Editorial Springer. 2008.
- [28] N. Takeuchi. El Funcional de Densidad Local: una aplicación a problemas de Física de la Materia Condensada. Revista Momento 20, 31 (2000)
- [29] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof. Generalized Gradient Approximation Made Simple. Phys. Rev. Letters, 77, 3865 (1996)
- [30] Local-density approximation. (2017, December 8). In Wikipedia, The Free Encyclopedia. Retrieved 16:33, December 24, 2017, from [https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Local-density\\_approximation&oldid=814313381](https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Local-density_approximation&oldid=814313381)
- [31] Density functional theory. (2017, December 21). In Wikipedia, The Free Encyclopedia. Retrieved 16:38, December 24, 2017, from [https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Density\\_functional\\_theory&oldid=816401966](https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Density_functional_theory&oldid=816401966)



- [32] J. Perdew and A. Zunger. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. *Phys. Rev. B*, 23:5048, 1981
- [33] J. G. Lee, *Computational Materials Science. An Introduction*, Second Edition-CRC Press (2017)
- [34] S. Tarucha, D. Austing, Y. Tokura, W. Van der Wiel, and L. Kouwenhoven; *Physical review letters*, 84, 2485–2488 (2000).
- [35] C. Zener; *Physical Review*, 81, 440 (1951).
- [36] M. Getzlaff; *Fundamentals of Magnetism*, Springer, Berlin, 2008.
- [37] S. Blundell and D. Thouless, *Magnetism in condensed matter*, vol. 13, Oxford University Press New York, 2001.
- [38] J. C. Slater: Cohesion in Monovalent Metals. *Phys. Rev.* 35 (1930) 509–529
- [39] V. Chaudhary, D. V. Maheswar Repaka, A. Chaturvedi, I. Sridhar and R. V. Ramanujan; *Journal of Applied Physics* 116, 163918, (2014).
- [40] P.W. Anderson; *Phys. Rev.* 79, 350 (1950).
- [41] P.W. Anderson; *Phys. Rev.* 115, 2 (1959).
- [42] Kanamori, J; *J. Phys. Chem. Solids* 10, 87 (1959).
- [43] Goodenough, J. B; *Phys. Rev.* 100, 564 (1955).
- [44] C. Zener; *Phys. Rev.* 82, 403 (1951).
- [45] P. W. Anderson and H. Hasegawa; *Phys. Rev.* 100, 675 (1955).
- [46] De Gennes, P. G; *Phys. Rev.* 118, 141 (1960).
- [47] Akai, H; *Phys. Rev. Lett.* 81, 3002 (1998).
- [48] Kanamori. J, and K. Terakura; *J. Phys. Soc. Jpn.* 70, 1433 (2001).
- [49] Dalpian, G. M., S. H. Wei, X. G. Gong, A. J. R. da Silva, and A. Fazzio; *Solid State Commun.* 138, 353 (2006).
- [50] K. Sato, P. H. Dederichs, H. Katayama-Yoshida, and J. Kudrnovský; *J. Phys.: Condens. Matter* 16, S5491 (2004).

- [51] K. Sato, L. Bergqvist, J. Kudrnovský, P. H. Dederichs, O. Eriksson, I. Turek, B. Sanyal, G. Bouzerar, H. Katayama-Yoshida, V. A. Dinh, T. Fukushima, H. Kizaki, R. Zeller; Rev. Mod. Phys. 82, 1633 (2010).
- [52] T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert, D. Ferrand; Science, 287, 1019-22 (2000).
- [53] "Semiconductor Research". University Bristol, Applied Spectroscopy Group. Archived from the original on 2014-02-01.
- [54] G. L. W. Hart, A. Zunger (2000). "Electronic Structure of BAs and Boride III-V Alloys". Physical Review B.
- [55] J. F. Geisz, D. J. Friedman, J. M. Olson, S. R. Kurtz, R. C. Reedy, A. B. Swartzlander, B. M. Keyes, and A. G. Norman, "BGaInAs alloys lattice matched to GaAs," Applied Phys. Lett. 76, No. 11, 13 Mar. 2000.
- [56] J. L. Boone, T. P. Vandoren, Boron arsenide thin film solar cell development, Final Report, Eagle-Picher Industries, Inc., Miami, OK. abstract (retrieved May 15, 2014)
- [57] Boron arsenide. (2016, November 6). In Wikipedia, The Free Encyclopedia. Retrieved 07:19, November 6, 2016.
- [58] Phys.org news, An unlikely competitor for diamond as the best thermal conductor, Jul 08, 2013. Retrieved May 15, 2014 from <https://archive.is/20130708131450/http://prl.aps.org/accepted/af075YcePb515b4aa5d94106e9323d92d822fd4f7/>
- [59] L. Lindsay, D. A. Broido, and T. L. Reinecke, Phys. Rev. Lett. 111, 025901 (2013).
- [60] H. Ma, C. Li, S. Tang, J. Yan, A. Alatas, L. Lindsay, B. C. Sales, and Z. Tian, Boron arsenide phonon dispersion from inelastic x-ray scattering: Potential for ultrahigh thermal conductivity, Phys. Rev. B 94, 220303(R) – Published 14 December 2016
- [61] H. Meradji, S. Drablia, S. Ghemid, H. Belkhir, B. Bouhafs, A. Tadjer, Phys. Status Solidi B 241 (2004) 2881.
- [62] R. Lalngaihawmi, B. Vanlalruata, L. Hnamte and R.K. Thapa. Study of Electronic and Optical properties of Boron Arsenide. International Conference on Electrical, Electronics, and Optimization Techniques (ICEEOT), 2016
- [63] W.E. Pickett, Comput. Phys. Rep. 9 (1989) 117.

- [64] K. Persson, Materials Data on BAs (SG:216) by Materials Project. United States, 2014.
- [65] R.W.G. Wyckoff, Crystal Structures, second ed., Krieger, Malabar, 1986
- [66] K.H. Hellwege, O. Madelung, Landolt–Bornstein New Series Group III, vol. 17a, Springer, Berlin, 1982.
- [67] W. Martiensses, H. Warlimont, Springer Handbook of Condensed Matter and Materials Data, Springer, Berlin Heidelberg, Germany, 2005.
- [68] E. Kuokstis, J. Zhang, Q. Fareed, J. W. Yang, G. Simin, and M. Asif Khan. Appl. Phys. Lett. 81 (2002): 2755.
- [69] Georg, Kresse (March 31, 2010). "VASP Group, Theoretical Physics Departments, Vienna". Retrieved February 21, 2011.
- [70] H. J. Monkhorst and J. D. Pack. Phys. Rev. B. 13 (1976):5188.
- [71] J. Bort. Química teórica y computacional, Volumen 2 de Ciències Experimentals, Número 2 de Col·lecció "Ciències experimentals", Publicacions de la Universitat Jaume I, 2001
- [72] J. P. T. Santos, M. Marques, L. K. Teles, and L. G. Ferreira. Phys. Rev. B 81 (2010): 115209.
- [73] L. Zhao, P. Lu, Z. Yu, X. Guo, H. Ye, G. Yuan, Y. Shen, Y. Liu, Commun. Theor. Phys. 55 (2011) 893–900
- [74] T. C. Schulthess, W. M. Temmerman, Z. Szotek, A. Svane and L. Petit, J. Phys.: Condens. Matter 19 (2007) 165207
- [75] Y. Zeng, M. Huang, Chin. Phys. Lett. Vol. 21, No. 8 (2004) 1632
- [76] S. C. Lee, K. R. Lee and K. H. Lee, Solid State Phenomena Vols. 124-126 (2007) pp 847-850
- [77] T. Jungwirth, X. Marti, P. Wadley, and J. Wunderlich, Nat. Nanotechnol. 11, 231 (2016).